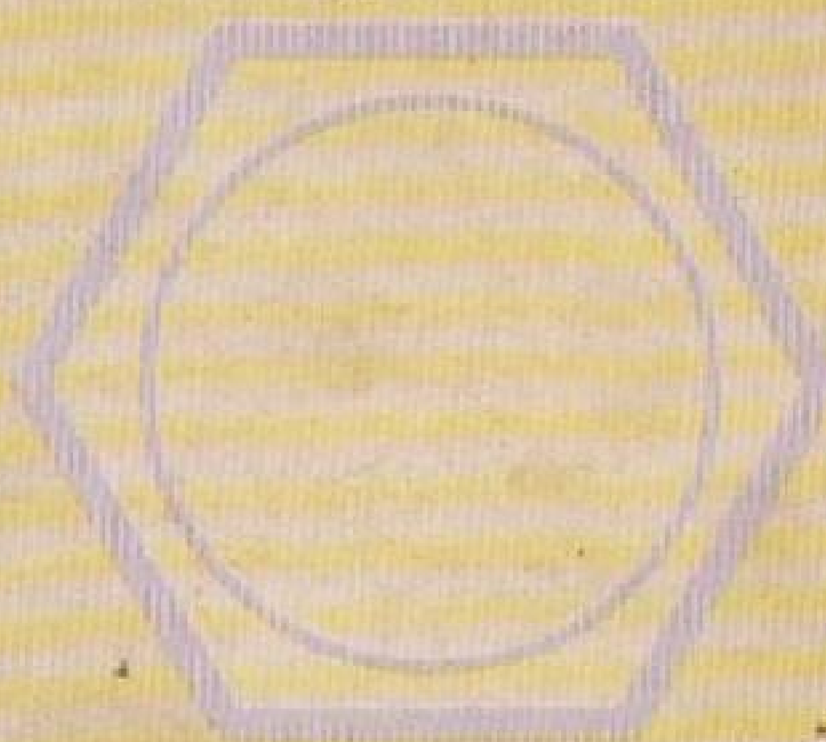
NGUYỄN DUY ÁI

TÀI LIỆU GIÁO KHOA CHUYÊN HÓA HỌC

HÓA HỌC 11-12

TẬP HAI





NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

http://sachxua.thuvienso.info

52B,5
090

NGUYỄN DUY ÁI

TÀI LIỆU GIÁO KHOA CHUYÊN HÓA HỌC

HÓA HỌC 11 - 12

Tập hai

HÓA HỌC VÔ CƠ

(Tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

http://sachxua.thuvienso.info

$\frac{54}{GD-02}$ 1741/284 – 01

Mã số : TYH06T2

http://sachxua.thuvienso.info

Lời nói đầu

Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 11-12 tập 2 *(phần hóa học vô cơ lớp 12), tiếp theo tập 1 (phần hóa học hữu cơ), được biên soạn theo chương trình do Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành (áp dụng từ năm 1996).*

Tài liệu này gồm bốn chương :

Chương XIV. Đại cương về kim loại

Chương XV. Các kim loại kiềm, kiềm thổ và nhôm

Chương XVI. Các nguyên tố chuyển tiếp

Chương XVII. Hóa học và những vấn đề kinh tế, xã hội, môi trường

Cuối mỗi chương đều có phần bài tập.

Ngoài phần lí thuyết còn có phần hướng dẫn thực hành.

Cuối sách có kèm theo phụ lục về Bảng tuần hoàn do IUPAC quy định trong đó có tên của các nguyên tố từ 102 đến 109 đã được công nhận (8/1997) và tên của các nguyên tố chưa tìm ra hoặc đã có thông báo tìm ra nhưng chưa được công nhận, từ 110 - 118.

http://sachxua.thuvienso.info

Tài liệu này được dùng cho học sinh các lớp năng khiếu hóa học, học sinh chuẩn bị thi olimpic hóa học. Ngoài ra có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho học sinh chuyên ban khoa học tự nhiên, sinh viên khoa Hóa các trường Đại học Sư phạm, Cao đẳng Sư phạm và giáo viên hóa học các trường phổ thông trung học.

http://sachxua.thuvienso.info

Chương 14

ĐẠI CƯƠNG VỀ KIM LOẠI

§1. CẤU TẠO VÀ LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ KIM LOẠI

I. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ VỊ TRÍ CỦA CÁC KIM LOẠI TRONG BẢNG TUẦN HOÀN (bảng 14-1a)

Hơn 80% các nguyên tố hóa học là kim loại.

Chúng bao gồm :

– Các nguyên tố s thuộc nhóm IA, IIA (trừ hiđro).

– Tất cả các nguyên tố d (thuộc nhóm B).

– Tất cả các nguyên tố f (thuộc họ lantan và họ actini).

– Các nguyên tố p của nhóm IIIA (trừ bo), thiếc và chì (nhóm IVA), bitmut (nhóm VA) và poloni (nhóm VIA).

Trong bảng tuần hoàn, các kim loại thuộc nhóm A nằm bên trái chia theo đường chéo qua B, Si, As, Te và At trong đó B, Si là phi kim, As và Te là nửa kim loại*.

* Nửa kim loại là những chất dòn hơn kim loại và khi nhiệt độ tăng thì tính dẫn điện tăng.

http://sachxua.thuvienso.info

Bảng 14-1a. BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

Nhóm	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Chu kì 1	1 H																	2 He
Chu kì 2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
Chu kì 3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
Chu kì 4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
Chu kì 5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
Chu kì 6	55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Chu kì 7	87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

* Họ lantan	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Họ actini	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

http://sachxua.thuvienso.info

Bảng 14-1b. CÁC KIM LOẠI NHÓM A TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

(các nguyên tố gạch dưới là bán kim loại)

						Phi kim	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	<u>Ge</u>	<u>As</u>	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	Rn
Kim loại							

Nguyên tử của hầu hết các kim loại có từ 1 đến 3 electron ở lớp ngoài cùng. Kim loại có bán kính nguyên tử lớn hơn và điện tích hạt nhân nhỏ hơn các nguyên tố khác trong cùng chu kì nên có năng lượng ion hóa thấp và có độ âm điện nhỏ so với các phi kim.

Ở nhiệt độ thường, trừ thủy ngân ở thể lỏng còn các kim loại khác đều ở thể rắn và có cấu tạo tinh thể.

II. CẤU TẠO TINH THỂ CỦA CÁC KIM LOẠI

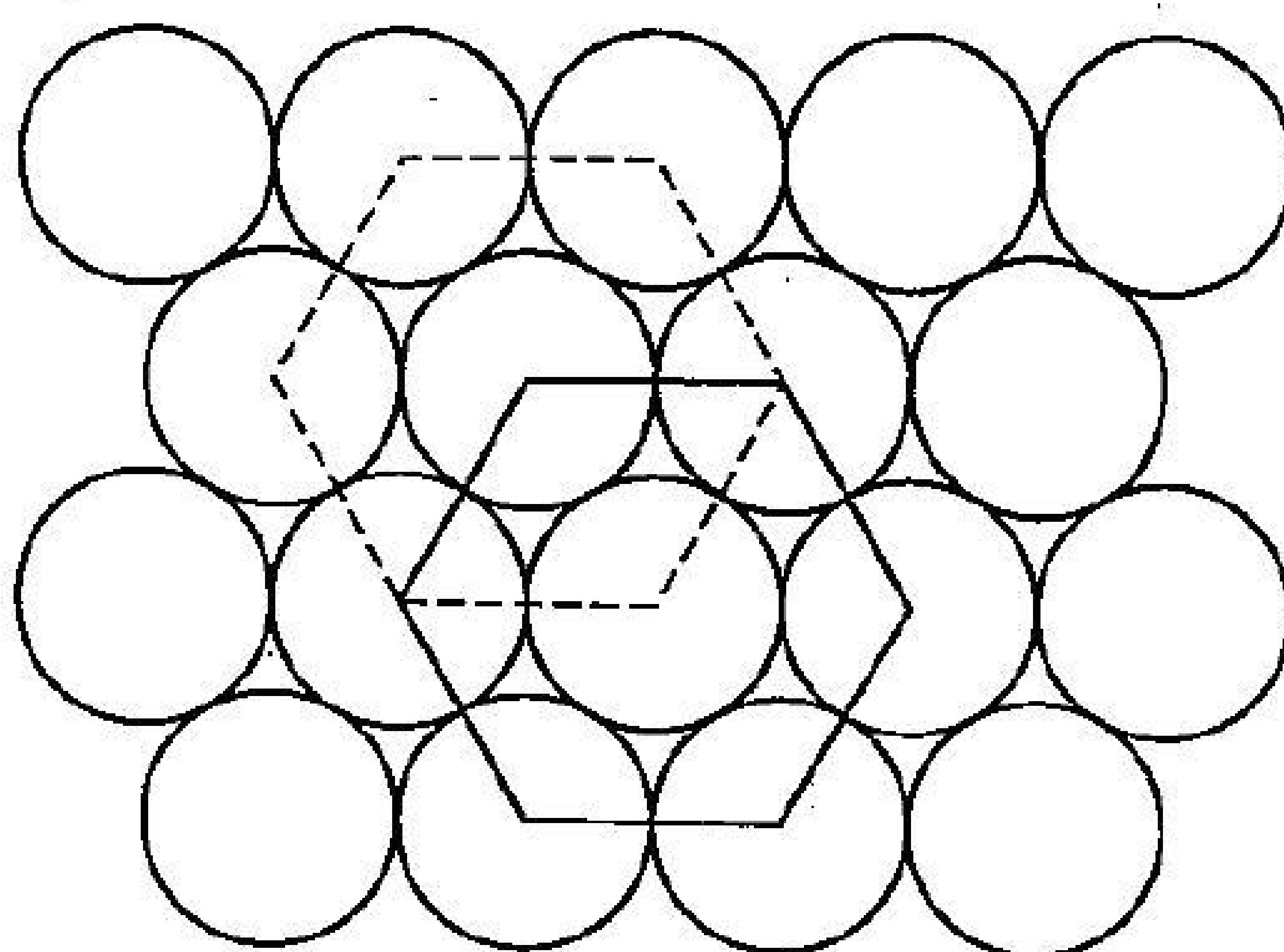
Phần lớn các tinh thể kim loại có cấu tạo đặc khít nhất. Ta hình dung cách sắp xếp các nguyên tử kim loại trong tinh thể như sau :

Có thể coi các nguyên tử kim loại như những quả cầu có kích thước như nhau. Nếu chỉ có một lớp thì cách sắp xếp đặc khít là mỗi quả cầu được bao quanh bởi sáu quả cầu khác tiếp xúc với nhau, tâm của chúng được phân bố theo hình lục giác (hình 14-1).

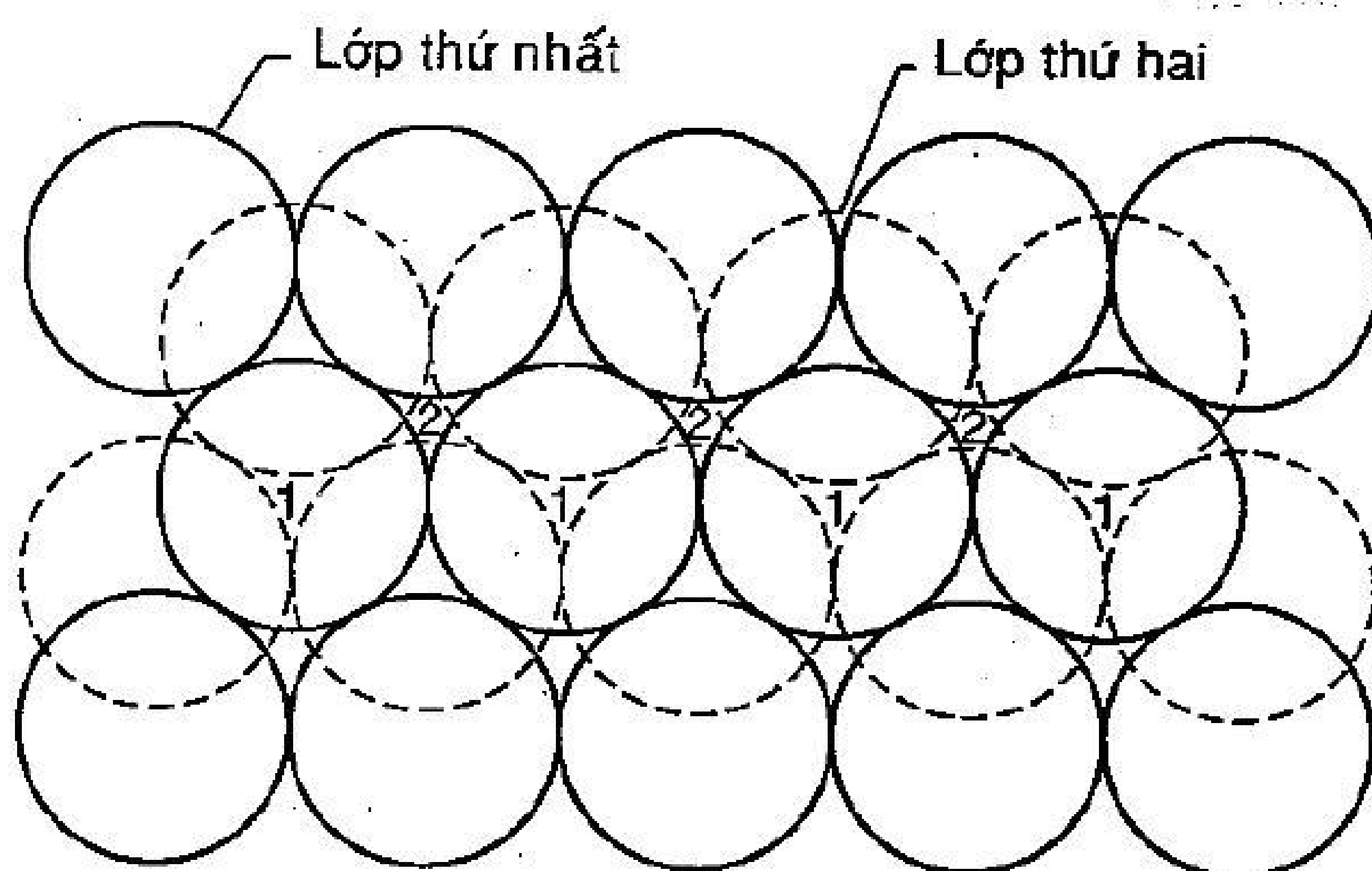
Nếu xếp thêm lớp quả cầu thứ hai trên lớp thứ nhất thì chỉ có một cách sắp xếp đặc khít nhất là xếp các quả cầu của lớp này vào

http://sachxua.thuvienso.info

những chỗ hõm giữa các quả cầu của lớp thứ nhất. Khi đó các quả cầu của lớp thứ hai chỉ che được một nửa số hõm của lớp thứ nhất (các hõm đánh số 1), các hõm còn lại (không bị che) được đánh số 2 (hình 14-2).



Hình 14-1. Cách sắp xếp đặc khít một lớp quả cầu



Hình 14-2. Cách sắp xếp đặc khít hai lớp quả cầu

Việc xếp lớp thứ ba lên trên lớp thứ hai được tiến hành theo hai cách.

http://sachxua.thuvienso.info

– Có thể xếp các quả cầu của lớp này vào các hõm (1). Khi đó các quả cầu của lớp thứ ba ở đúng trên các quả cầu của lớp thứ nhất. Như vậy, lớp thứ ba tương đương với lớp thứ nhất và được kí hiệu là ABA. Nếu tiếp tục chồng các lớp theo cách trên thì ta được dãy ABABAB ...

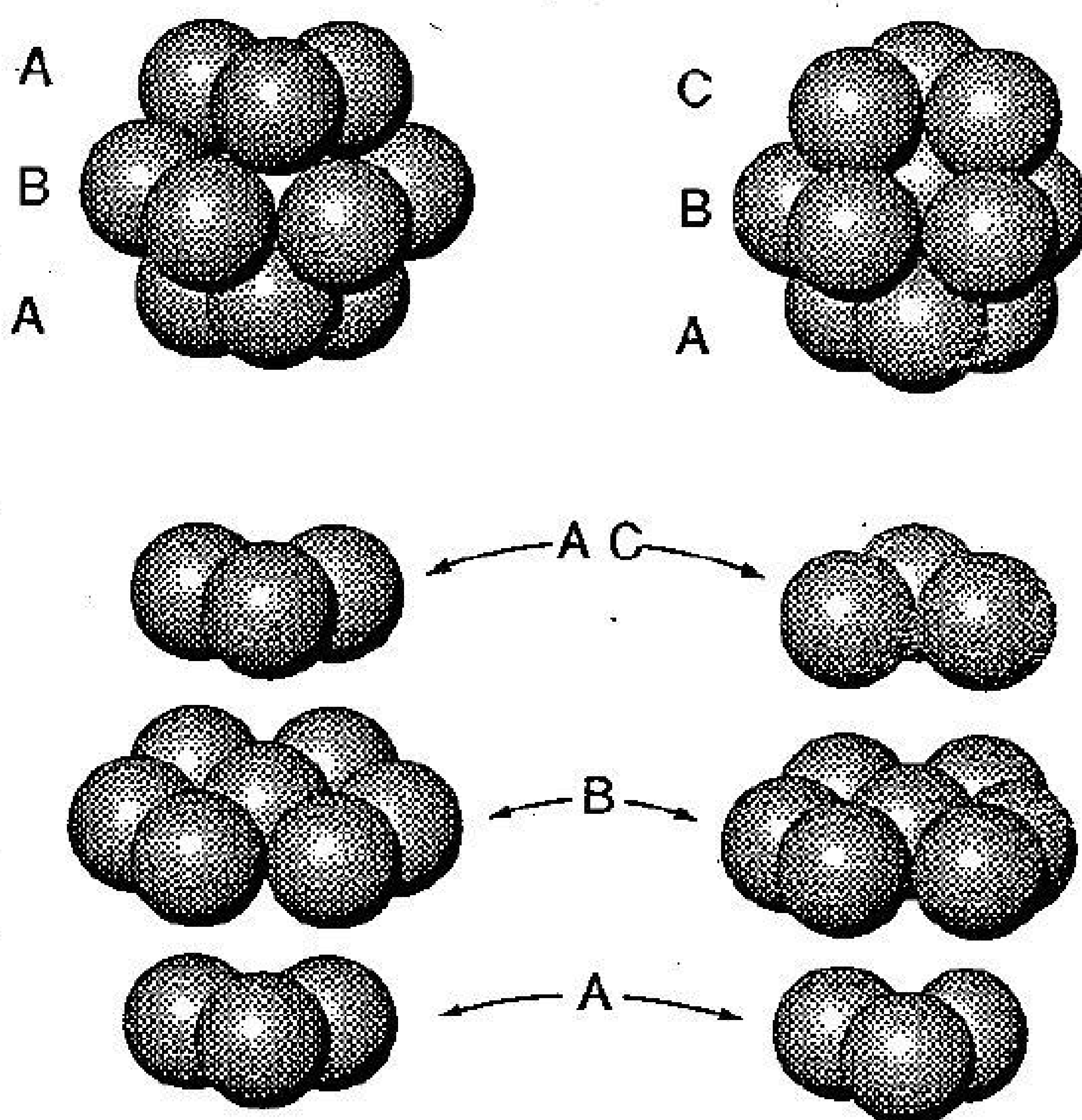
Cách sắp xếp này được gọi là cách xếp *lục phương đặc khít.*

– Cũng có thể xếp các quả cầu của lớp thứ ba vào các hõm (2). Khi đó lớp thứ ba không tương đương với lớp thứ nhất và được kí hiệu là ABC. Nếu tiếp tục chồng các lớp như vậy thì ta được dãy ABCABC ...

Cách sắp xếp này được gọi là cách xếp *lập phương đặc khít.*

Trong cả hai cách sắp xếp đặc khít nêu trên, các quả cầu chỉ chiếm 74% thể tích, 26% còn lại là không gian rỗng (hình 14-3).

Muốn biểu diễn cấu tạo của tinh thể, để cho đơn giản, người ta dùng các điểm để chỉ vị trí của các hạt cấu tạo nên tinh thể (nguyên tử, phân tử hay ion). Những điểm này nối với nhau bằng những đoạn thẳng. Tập hợp



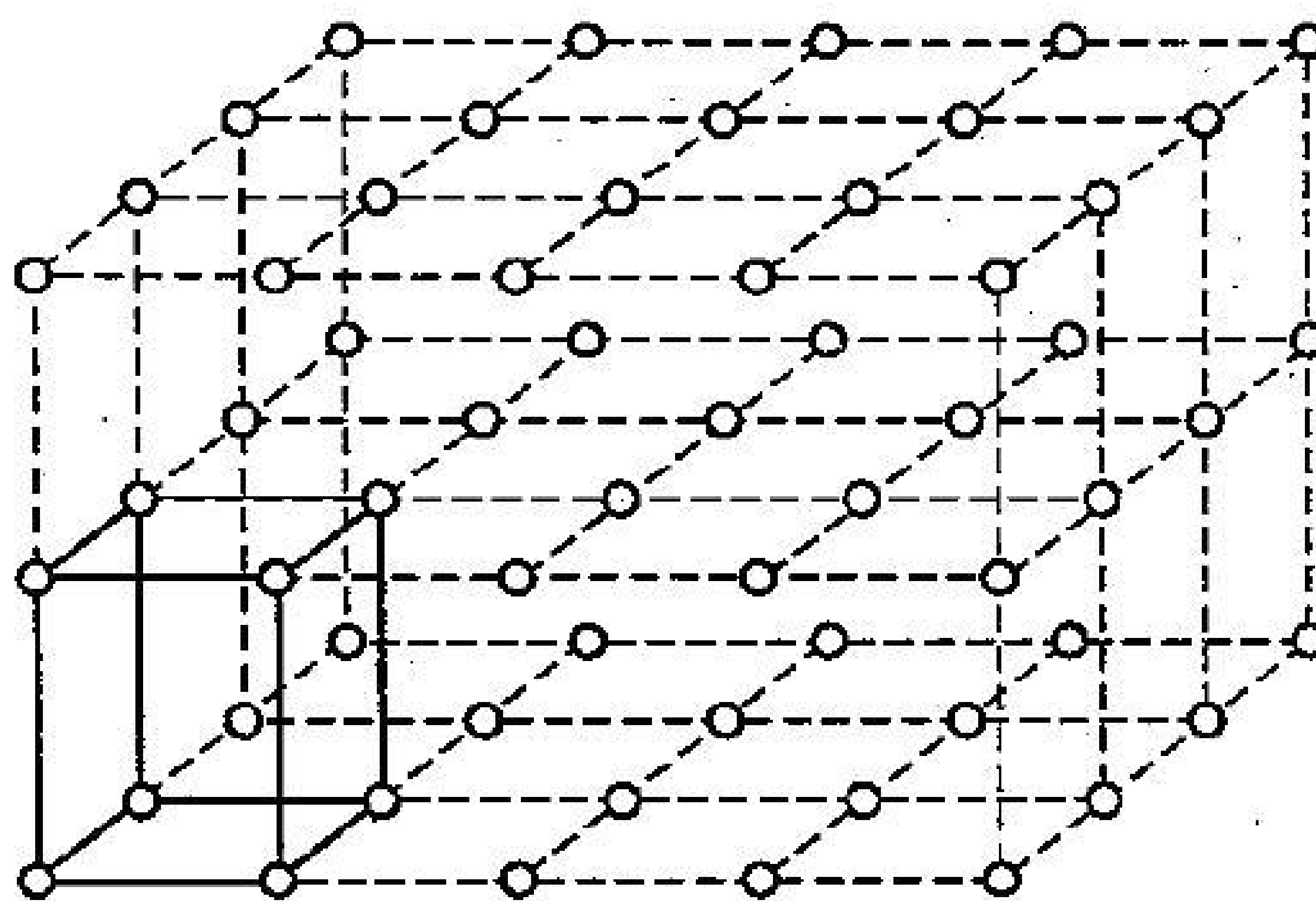
Hình14-3. Hai cách sắp xếp đặc khít các lớp quả cầu

http://sachxua.thuvienso.info

các điểm và các đoạn thẳng được gọi là *mạng lưới tinh thể* (gọi tắt là mạng tinh thể). Các điểm được gọi là các *nút mạng lưới* (gọi tắt là nút).

Ô cơ sở là đơn vị thể tích nhỏ nhất của tinh thể mang tất cả các đặc điểm của một kiểu mạng tinh thể. Có thể coi mạng tinh thể là kết quả của sự sắp xếp một số lớn các ô cơ sở song song với nhau theo cả ba chiều trong không gian.

Trong mạng tinh thể đặc khít, mỗi nguyên tử trong tinh thể có số nguyên tử bao quanh nhiều nhất. Người ta gọi số nguyên tử gần nhất bao quanh mỗi nguyên tử là *số phối trí*. Số phối trí của các mạng tinh thể đặc khít là 12, kém đặc khít là 8, 6, 4 ...

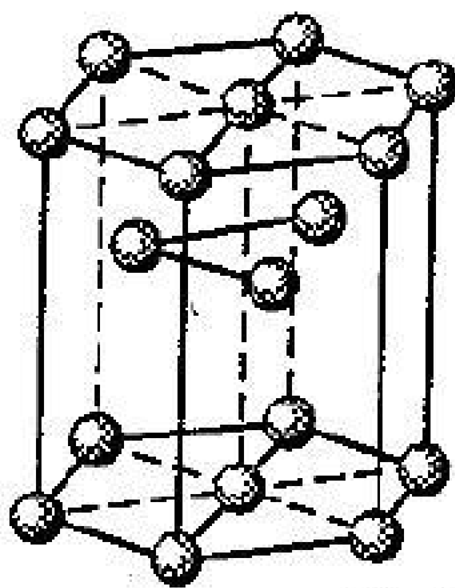


Hình 14-4. Mạng tinh thể và ô cơ sở

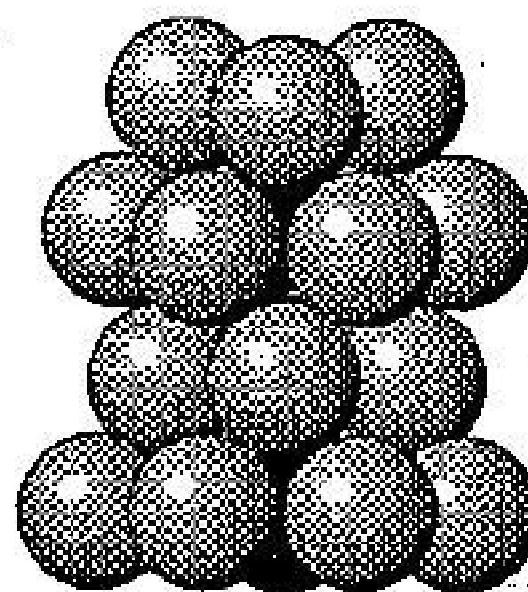
Đa số các kim loại đều kết tinh theo ba kiểu mạng tinh thể sau :

1. Mạng lục phương đặc khít

Như trên đã nêu, trong tinh thể, thể tích của các nguyên tử kim loại chiếm 74%, còn lại 26% là các khe rỗng.



Hình 14-4a. Ô cơ sở của mạng lục phương



Hình 14-4b. Mạng tinh thể lục phương

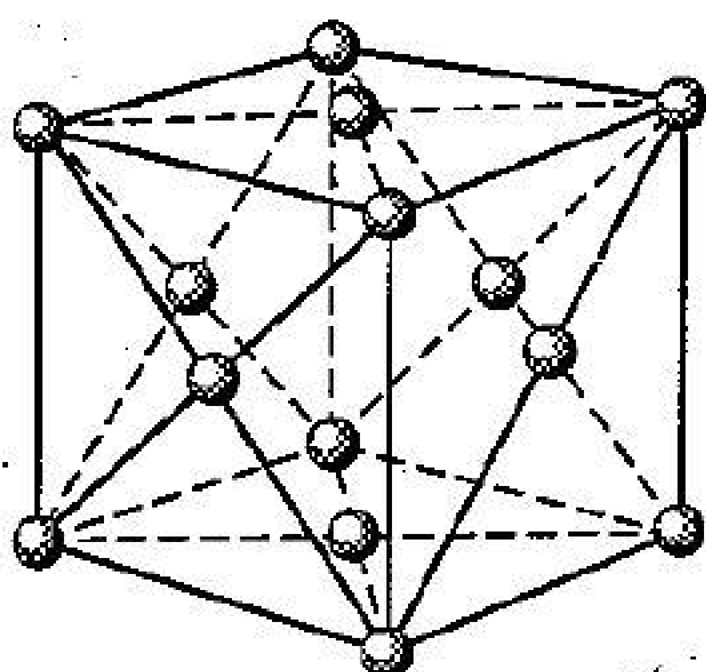
http://sachxua.thuvienso.info

Trong mạng tinh thể lục phương đặc khít, mỗi nguyên tử kim loại được 12 nguyên tử khác bao quanh : 6 nguyên tử cùng lớp, 3 nguyên tử của lớp dưới và 3 nguyên tử của lớp trên. Vậy ở đây, nguyên tử kim loại có số phối trí là 12.

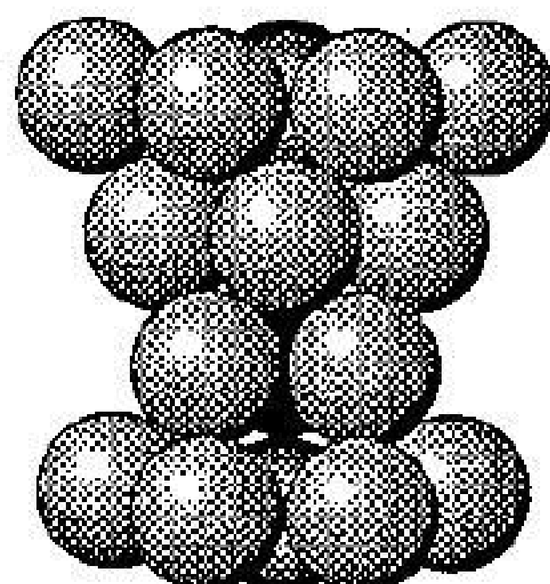
Thuộc mạng lục phương đặc khít có các kim loại : Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Cr...

2. Mạng lập phương đặc khít (gọi là mạng lập phương tâm diện)

Trong tinh thể, thể tích của các nguyên tử cũng chiếm 74%, còn lại 26% là các khe rỗng.



Hình 14-5a. Ô cơ sở của mạng lập phương tâm diện



Hình 14-5b. Mạng tinh thể lập phương tâm diện

Trong mạng tinh thể này mỗi nguyên tử kim loại cũng được 12 nguyên tử khác bao quanh giống như mạng lục phương. Ở đây, kim loại cũng có số phối trí là 12.

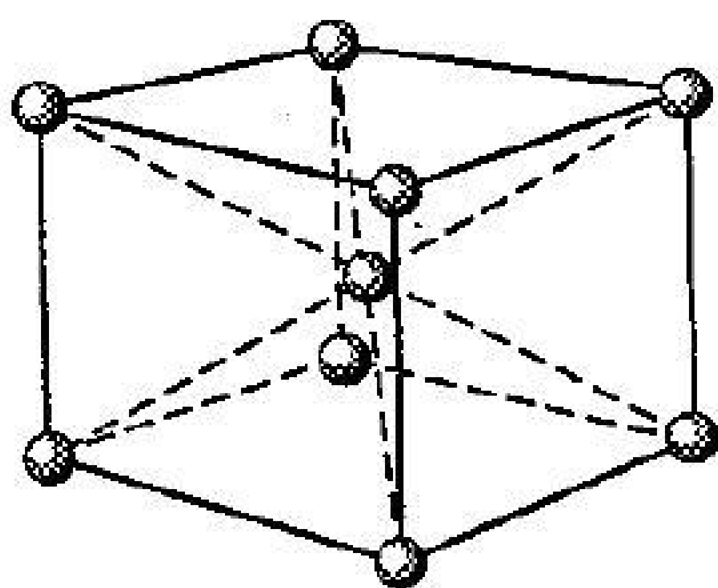
Thuộc mạng lập phương tâm diện có các kim loại : Cu, Ag, Au, Al, Pb, Fe, Ni, Pt, ...

3. Mạng lập phương tâm khối

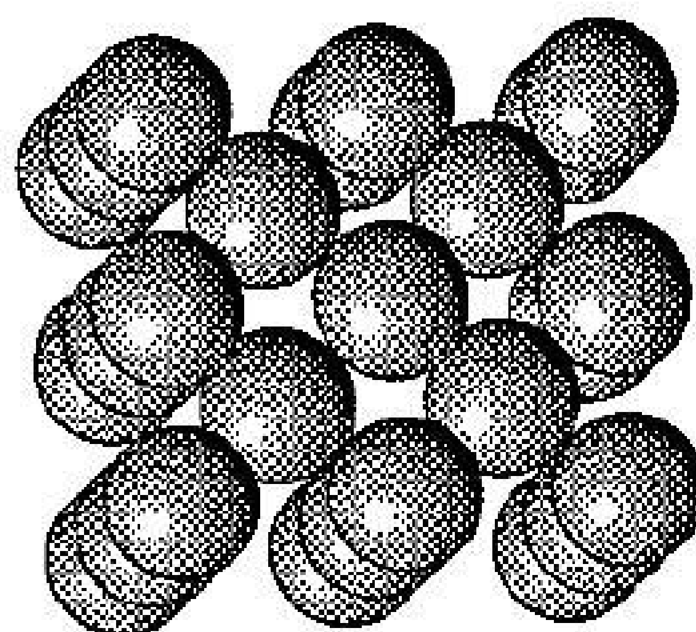
Trong tinh thể thuộc mạng lập phương tâm khối, các nguyên tử kim loại được sắp xếp kém đặc khít hơn : thể tích các nguyên tử chỉ

http://sachxua.thuvienso.info

chiếm 68%, còn lại 32% là các khe rỗng. Ở đây nguyên tử kim loại có số phối trí là 8.



Hình 14-6a. Ô cơ sở của mạng lập phương tâm khối

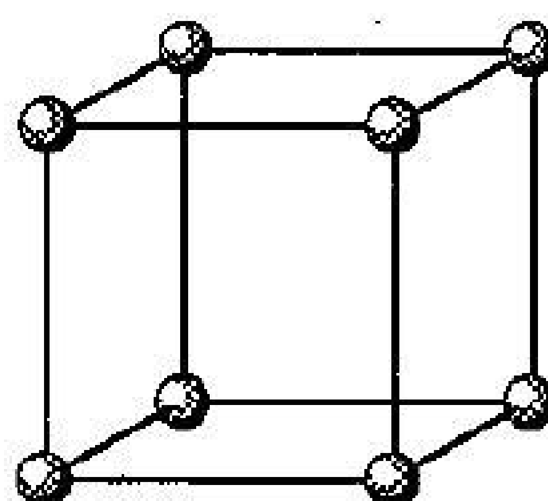


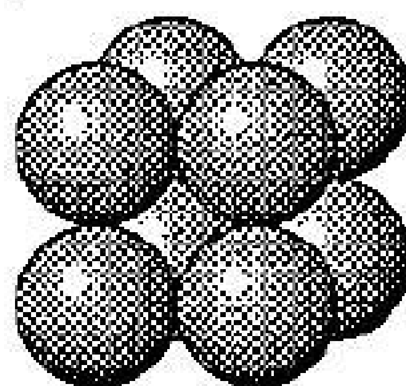
Hình 14-6b. Mạng tinh thể lập phương tâm khối

Thuộc mạng lập phương tâm khối có các kim loại : Li, Na, K, V, Mo ...

Trong số hơn 50 kim loại đã biết cấu trúc thì 38 kim loại kết tinh theo mạng lập phương tâm diện hay lục phương đặc khít (số phối trí 12), 14 kim loại theo mạng lập phương tâm khối (số phối trí 8), một số rất ít kim loại có mạng lập phương đơn giản (số phối trí 6) như α-poloni ...

Sau đây là một vài bài tập giúp hiểu thêm về cấu tạo mạng tinh thể.





Hình 14-6c. Ô cơ sở và mạng tinh thể lập phương đơn giản

Bài tập 1

Mangan kim loại kết tinh theo mạng lập phương đơn giản, mỗi ô cơ sở là một hình lập phương có cạnh là 6,30Å, trong đó mỗi nguyên tử mangan chiếm một đỉnh.

http://sachxua.thuvienso.info

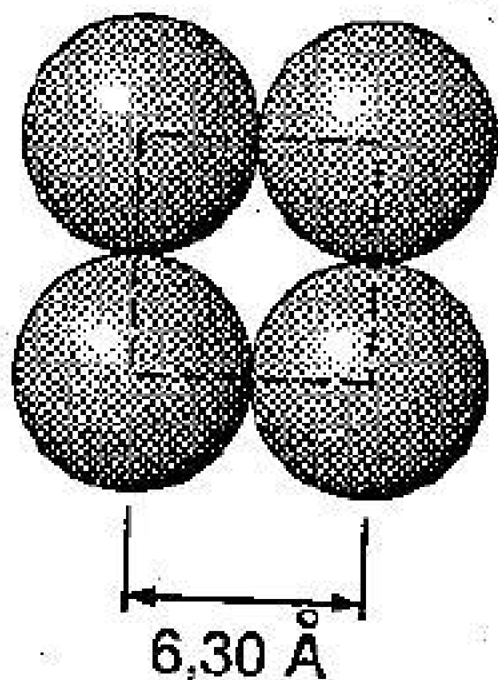
a - Hỏi khoảng cách ngắn nhất giữa tâm của các nguyên tử mangan lân cận nhau là bao nhiêu ?

b - Mỗi nguyên tử mangan có bao nhiêu nguyên tử khác ở gần nó nhất ?

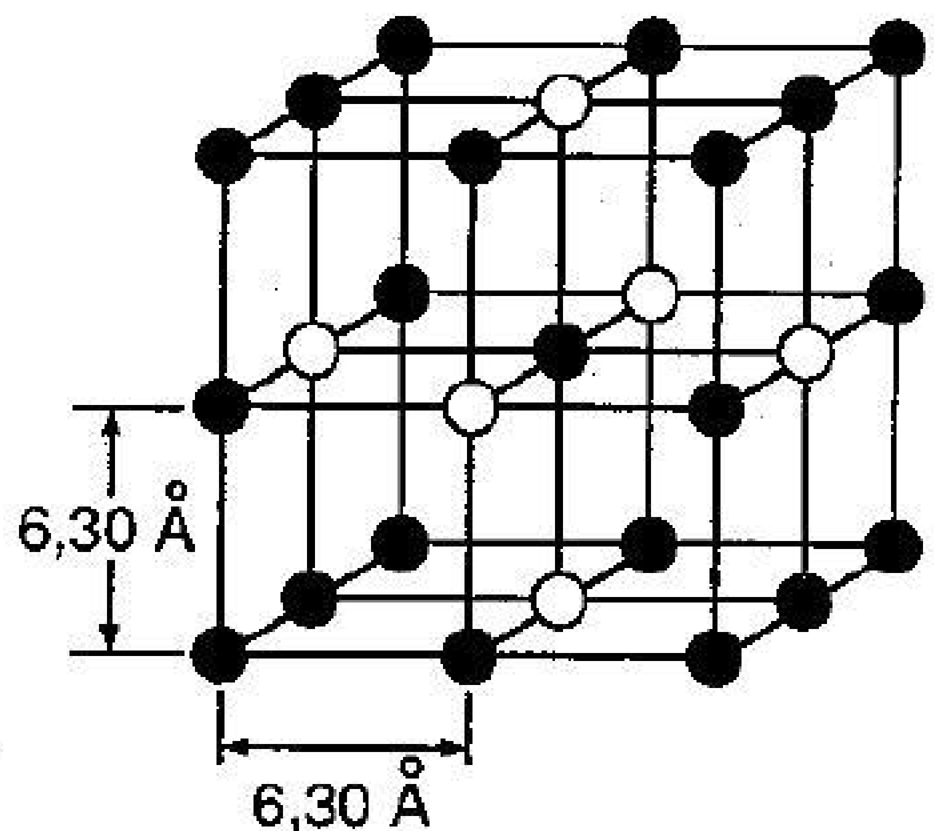
Giải. Hình 14-7a) ; 14-7b)

a. Hình (a) biểu diễn một ô cơ sở của mạng lập phương đơn giản. Các nguyên tử gần nhau nhất cách nhau một khoảng cách là 6,30Å.

b. Hình (b) biểu diễn 8 ô cơ sở của mạng lập phương đơn giản. Để dễ nhìn, ở đây các nguyên tử được vẽ nhỏ hơn. Xét nguyên tử ở tâm (giao điểm của 8 ô cơ sở) ta thấy có *sáu nguyên tử ở gần nó nhất*, do đó nó có *số phối trí là 6*.



Hình 14-7a. Một mặt của ô cơ sở mạng tinh thể lập phương đơn giản



Hình 14-7b. Nhiều ô cơ sở (các nguyên tử được vẽ nhỏ hơn để dễ nhìn)

Bài tập 2

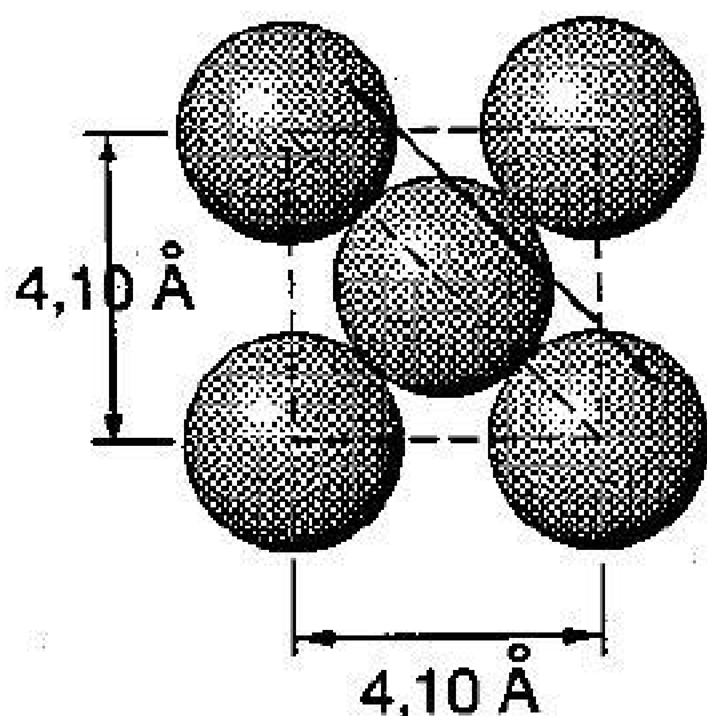
Vàng kết tinh theo mạng lập phương tâm diện, độ dài của mỗi cạnh là 4,10Å.

a - Khoảng cách giữa tâm của hai nguyên tử vàng gần nhau nhất là bao nhiêu ?

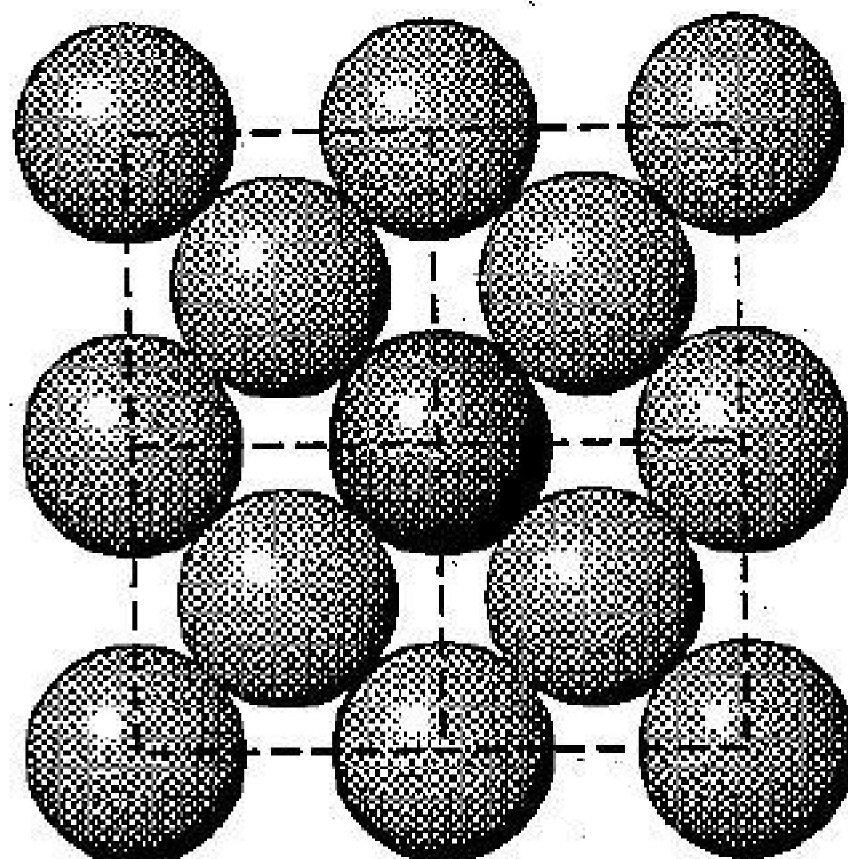
b - Mỗi nguyên tử vàng có bao nhiêu nguyên tử gần nó nhất ?

http://sachxua.thuvienso.info

Giải. Hình 14-8a ; 14-8b



Hình 14-8a. Một mặt của ô cơ sở mạng lập phương tâm diện



Hình 14-8b. Một mặt của bốn ô cơ sở kề nhau

a - Hình (a) biểu diễn một mặt của ô cơ sở mạng lập phương tâm diện trong đó các nguyên tử tiếp xúc với nhau. Các nguyên tử ở gần nhau nhất đều nằm trên đường chéo các mặt của khối lập phương.

Ta thấy rằng mặt khối lập phương được tạo nên bởi hai tam giác cân có chung đường huyền là h và mỗi cạnh có độ dài a = 4,10Å. Đường huyền bằng hai lần khoảng cách giữa tâm của hai nguyên tử.

Theo định lý Pitago ta có :

$$h = \sqrt{2a^2} = \sqrt{2(4,10\,\text{Å})^2} = 5,80\,\text{Å}$$

Do đó khoảng cách giữa tâm của hai nguyên tử vàng nằm kề nhau là :

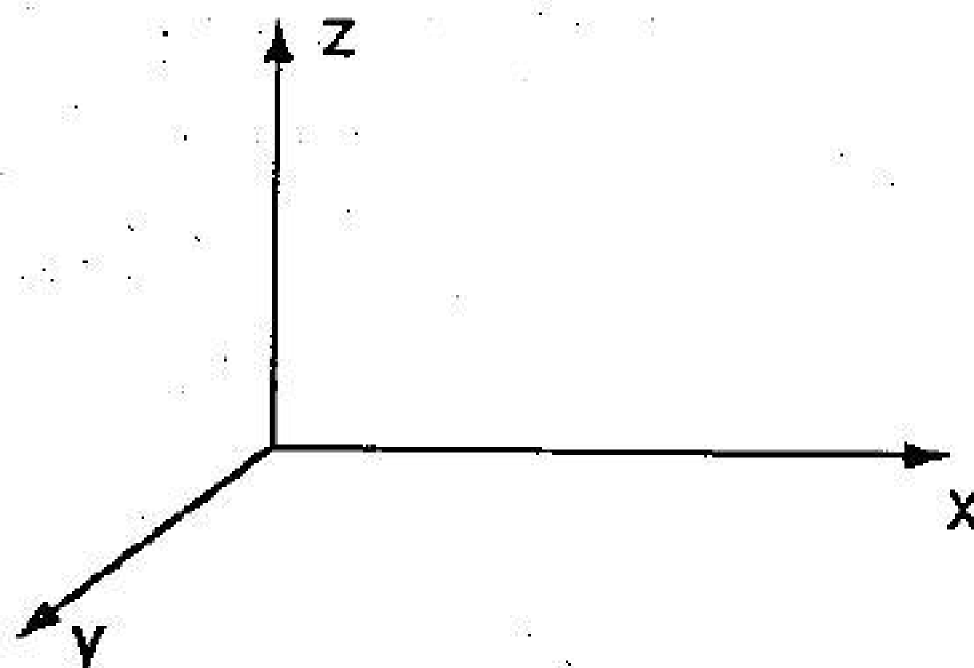
$$d = \frac{h}{e} = \frac{5,80\,\text{Å}}{2} = 2,90\,\text{Å}.$$

b - Hình (b) biểu diễn một mặt của bốn ô cơ sở kề nhau. Qua hình vẽ ta thấy nguyên tử ở tâm (tô mầu đen) có bốn nguyên tử gần

http://sachxua.thuvienso.info

nhất trên cùng mặt phẳng (mặt phẳng x–y) ; có bốn nguyên tử khác gần nhất trên mặt phẳng x–z (thẳng góc với mặt phẳng x–y) và thêm bốn nguyên tử nữa trên mặt phẳng y–z (cũng thẳng góc với mặt phẳng x–y).

Như vậy tổng số có 12 nguyên tử gần nó nhất (có số phối trí 12).



III. LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ KIM LOẠI

1. Thuyết "biển electron" (hay thuyết "khí electron")

Như đã học ở phần "Cấu tạo tinh thể" (sách Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học lớp 10, tập I, trang 142), trong tinh thể kim loại, các ion dương chiếm những nút của mạng tinh thể. Các electron hóa trị chuyển động tự do trong toàn bộ mạng tinh thể tạo thành một "biển electron". Những ion mang điện tích dương bị hút bởi "biển electron" mang điện tích âm và ngược lại. Từng electron không thuộc một ion kim loại riêng biệt nào mà bị hút bởi tất cả các ion dương trong mạng lưới.

Lực hút tĩnh điện đã liên kết toàn bộ các hạt nhân nguyên tử lại với nhau như một đơn vị duy nhất.

Sự có mặt những electron tự do trong tinh thể kim loại gây nên những tính chất đặc trưng của kim loại như ánh kim, tính dẫn điện, dẫn nhiệt, tính dẻo, v.v... mà ta sẽ xét ở phần sau.

2. Thuyết vùng

Dựa vào thuyết "biển electron" người ta có thể giải thích được nhiều tính chất vật lí của kim loại. Tuy nhiên, về mặt định lượng, thuyết "biển electron" gặp những khó khăn không giải quyết được.

http://sachxua.thuvienso.info

Để khắc phục những khó khăn đó, người ta xây dựng một lí thuyết khác về liên kết trong tinh thể kim loại, đó là thuyết vùng với nội dung sơ lược như sau :

Có thể coi tinh thể kim loại như một "siêu phân tử" trong đó các nguyên tử liên kết lại với nhau bởi liên kết không định chỗ tạo nên từ obitan của tất cả các nguyên tử trong tinh thể.

Khi hai nguyên tử kim loại, như natri chẳng hạn, lại gần nhau, các obitan nguyên tử ngoài cùng của chúng (obitan 3s) tương tác với nhau tạo nên hai obitan phân tử (MO)*.

Nếu có N obitan nguyên tử tương tác với nhau sẽ tạo nên N obitan phân tử.

Trong một mẫu kim loại chứa một mol nguyên tử natri chẳng hạn, 6×10^{23} obitan 3s của các nguyên tử tương tác với nhau tạo nên 6×10^{23} obitan phân tử. Trong kim loại, các obitan nguyên tử phủ lên nhau tạo thành một vùng (hay dải) các obitan phân tử trong đó các mức năng lượng rất sát nhau gần như liên tục (vùng năng lượng hay dải năng lượng).

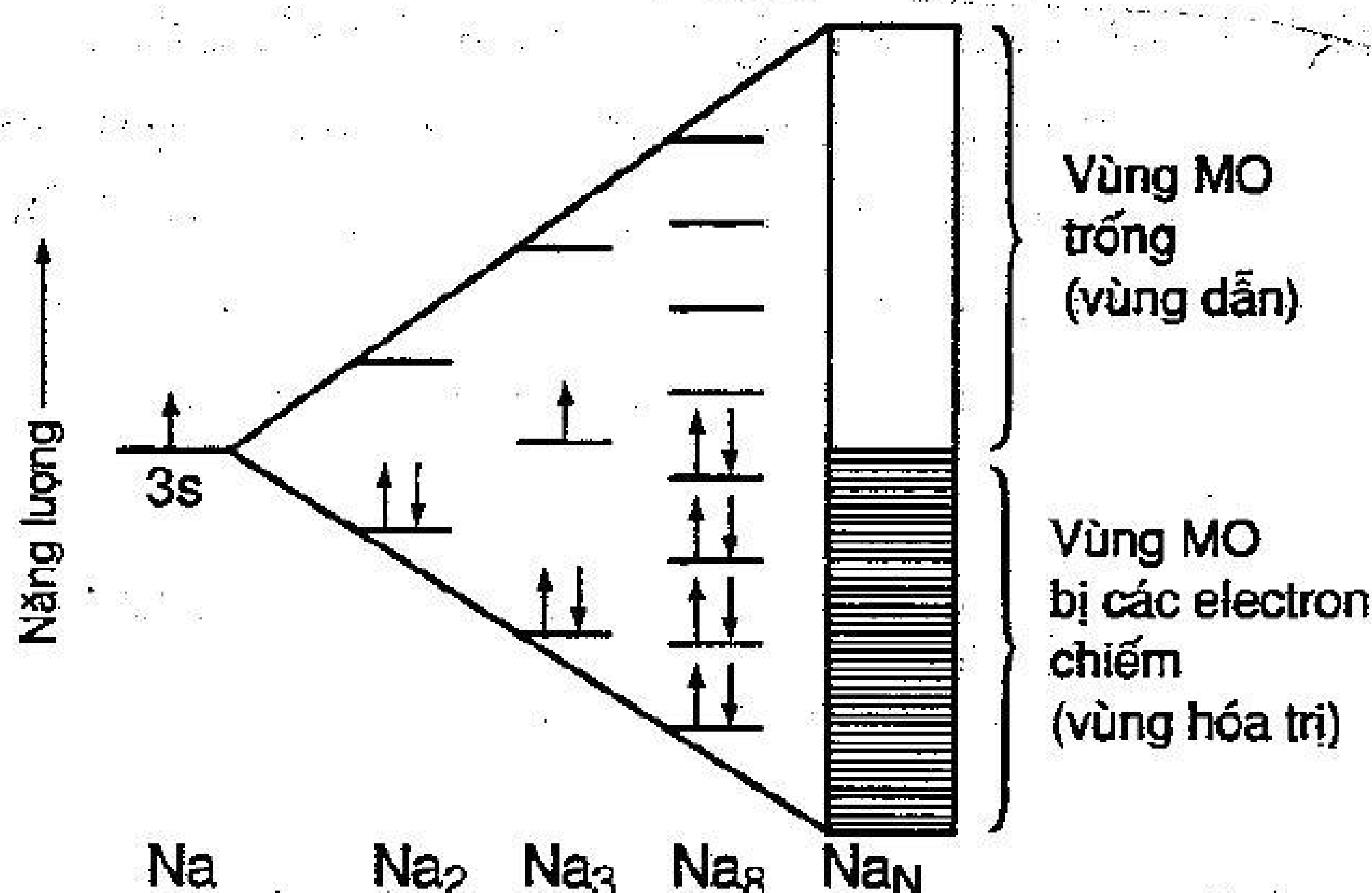
Trong vùng năng lượng, mỗi obitan phân tử chỉ nhận tối đa hai electron.

Trong ví dụ trên, 6×10^{23} obitan phân tử trong tinh thể natri có khả năng nhận $2 \times 6 \times 10^{23}$ electron mà một mol nguyên tử natri chỉ có 6×10^{23} electron hóa trị cho nên các electron đó chỉ chiếm một nửa vùng năng lượng và một nửa vùng còn trống. Trong vùng còn trống này các electron có thể chuyển động định hướng để tạo ra

* MO là chữ đầu của từ Molecular Orbital nghĩa là obitan phân tử.

http://sachxua.thuvienso.info

dòng điện nên được gọi là *vùng dẫn*. Còn vùng đã bị electron chiếm được gọi là *vùng hóa trị* (hình 14-9).



Hình 14-9. Sự tạo thành vùng MO do tương tác của các obitan 3s trong tinh thể natri

Đối với các kim loại khác cũng tương tự. Vì số electron hóa trị nhỏ hơn số obitan hóa trị nên các electron hóa trị chỉ chiếm một phần vùng năng lượng và một phần còn trống.

Như trên đã nêu, trong một vùng năng lượng, các mức năng lượng rất sát nhau nên dưới tác dụng của điện trường, chỉ với một thế hiệu nhỏ cũng đủ để các electron từ vùng hóa trị nhảy lên vùng dẫn điện và tạo thành dòng electron định hướng : kim loại là vật dẫn điện.

Độ dẫn điện của kim loại không phụ thuộc vào tổng số electron hóa trị có mặt trong tinh thể mà phụ thuộc vào số electron còn có những mức năng lượng tự do có thể nhận được chúng.

Như vậy rõ ràng là các kim loại nhóm I như Cu, Ag, Au... có độ dẫn điện rất cao vì các electron hóa trị mới chiếm một nửa vùng năng lượng, còn nửa vùng (vùng dẫn) có thể nhận tất cả những electron này khi có tác dụng của điện trường.

http://sachxua.thuviensо.info

Vật cách điện

Trong tinh thể của các vật cách điện, vùng năng lượng của các electron hóa trị đã được điền đầy hoàn toàn còn vùng trống tiếp theo bị ngăn cách bởi *vùng cấm*. Độ chênh lệch về năng lượng giữa vùng trống và vùng bị chiếm (tức là bề rộng của vùng cấm) khá lớn. Vì vậy, dưới tác dụng của điện trường electron không nhận đủ năng lượng để chuyển lên vùng trống nên không thể tạo ra dòng electron định hướng. Đó là vật cách điện.

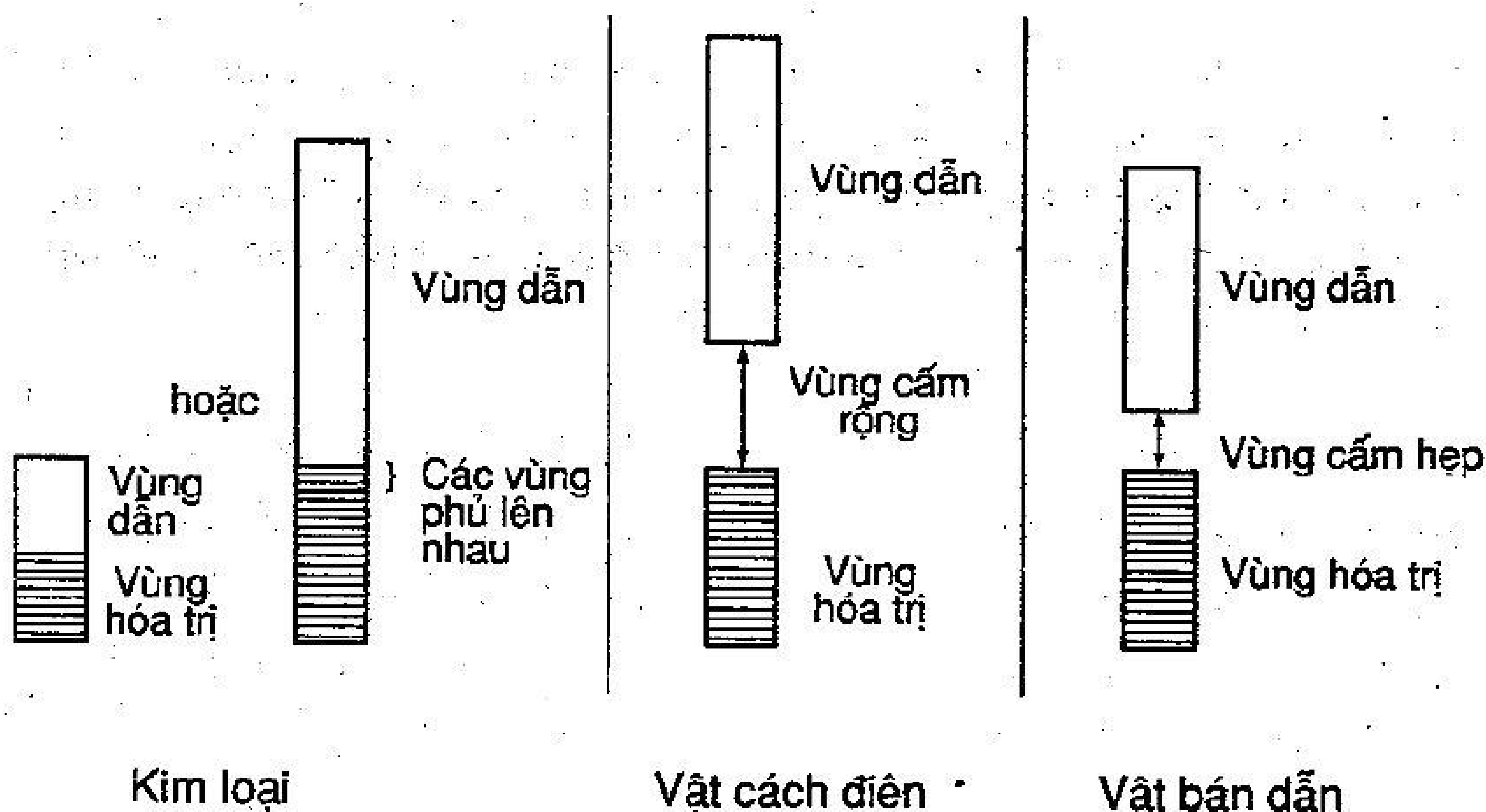
Một trong những vật cách điện đặc trưng là các nguyên tố thuộc nhóm VIII trong bảng tuần hoàn, chẳng hạn agon (rắn). Agon có cấu hình electron lớp ngoài cùng là $3s^2 3p^6$. Các electron lớp ngoài cùng điền đầy hoàn toàn các vùng năng lượng của mình và muốn nhảy lên vùng trống tiếp theo phải có thêm năng lượng rất lớn, cỡ hàng nghìn kJ/mol. Với những điện trường bình thường, các electron không thể được cung cấp năng lượng lớn như vậy nên tinh thể Ar là chất cách điện điển hình (hình 14-10).

Vật bán dẫn

Vật bán dẫn mang tính chất trung gian giữa hai loại trên : ở nhiệt độ thấp chúng là vật cách điện nhưng ở nhiệt độ cao (hay chứa tạp chất)... chúng có khả năng dẫn điện. Đó là do vùng năng lượng của các electron hóa trị đã được điền đầy hoàn toàn còn vùng trống tiếp theo bằng một vùng cấm tương đối hẹp (có năng lượng cỡ từ 50 – 300 kJ/mol). Khi có kích thích bên ngoài (như nhiệt, bức xạ...) một số electron từ vùng hóa trị có thể chuyển lên vùng trống, trở thành electron dẫn điện.

Si, Ge trong nhóm IVA là những vật bán dẫn điển hình.

http://sachxua.thuvienso.info



Hình 14-10. Phân biệt kim loại, vật cách điện, vật bán dẫn

§2. TÍNH CHẤT VẬT LÍ CỦA KIM LOẠI

I. ÁNH KIM

Các electron tự do trong tinh thể kim loại phản xạ hầu hết những tia sáng nhìn thấy được, do đó kim loại có vẻ sáng lấp lánh gọi là "ánh kim". Cũng vì vậy đa số kim loại có màu trắng hoặc xám. Chỉ có hai kim loại là đồng và vàng hấp thụ ánh sáng màu lục và màu xanh thẫm mạnh hơn nên có màu đỏ và vàng.

Trên thực tế nhiều kim loại không thể hiện "ánh kim" vì thường bị bao phủ bởi một lớp oxit như rỉ sắt, alumin (nhôm oxit)...

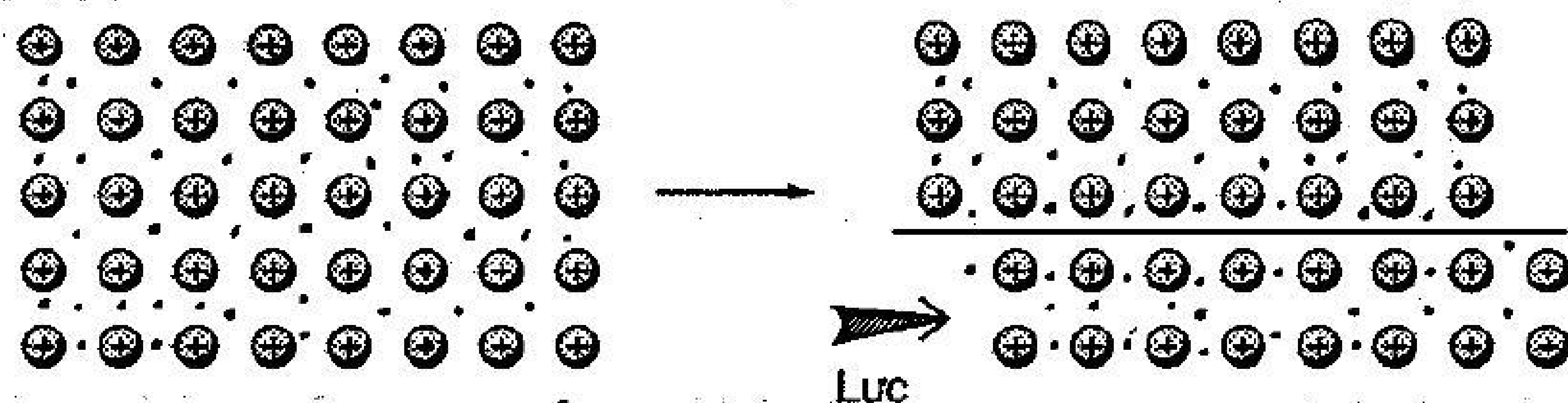
II. TÍNH DẺO

Tính dẻo là khả năng của kim loại biến đổi hình dạng khi đập, cán được thành lá mỏng và kéo được thành sợi.

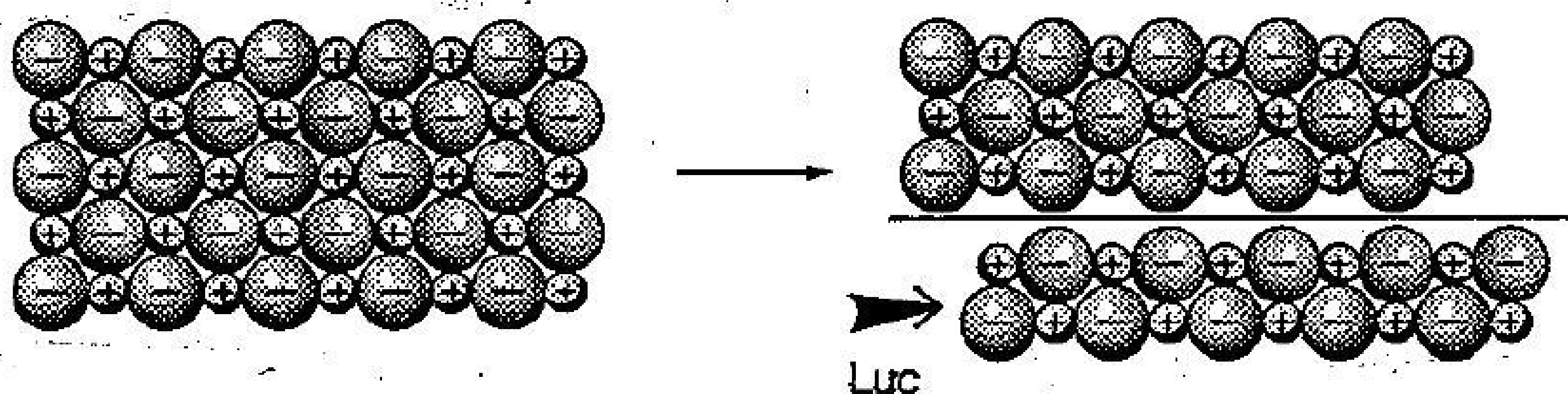
Khi chịu những tác động trên (rèn, cán, kéo) các lớp nguyên tử trong mạng lưới kim loại có thể trượt lên nhau dễ dàng mà không

http://sachxua.thuvienso.info

rời nhau. Đó là nhờ các electron tự do chuyển động giữa các lớp liên kết chúng lại (hình 14-11a). Ngược lại, khi đập vào một tinh thể muối (như NaCl chẳng hạn), các lớp ion dịch chuyển trong mạng tinh thể làm cho các ion cùng điện tích đẩy nhau : tinh thể bị vỡ vụn (hình 14-11b).



Hình 14-11a. Các lớp nguyên tử trong mạng tinh thể kim loại trượt lên nhau



Hình 14-11b. Khi bị đập, sự dịch chuyển các lớp ion làm cho các ion cùng dấu đẩy nhau : tinh thể bị vỡ

Những kim loại có tính dẻo hơn cả là Au, Ag, Al, Cu, Sn. Người ta có thể dát được những lá vàng mỏng tới 1/20 micron (1 micron bằng 1/1000 mm) và ánh sáng có thể đi qua được. Khi ấy vàng có màu xanh.

Trong các tính chất vật lí của kim loại thì tính dẻo có tầm quan trọng đặc biệt do có nhiều ứng dụng trong cuộc sống hàng ngày.

III. TÍNH DẪN ĐIỆN

Tất cả các kim loại đều có tính dẫn điện cao. Đây là một trong những tính chất vật lí đặc trưng để phân biệt kim loại với phi kim.

http://sachxua.thuvienso.info

Cả thuyết "biển electron" và thuyết vùng nêu trên đều cho rằng trong kim loại các electron hóa trị tự do chuyển động trong toàn mạng lưới tinh thể. Vì vậy chỉ cần đặt một hiệu thế nhỏ cũng làm cho các electron di chuyển từ cực âm đến cực dương, nối liền dòng điện.

Khi nhiệt độ tăng, dao động của các ion trong mạng tinh thể tăng lên làm cho các electron chuyển động khó khăn hơn do đó làm giảm tính dẫn điện. Ngược lại, ở nhiệt độ thấp, dao động của các ion giảm xuống làm tính dẫn điện tăng lên. Ở gần không độ tuyệt đối (-273^oC) kim loại thực tế không có điện trở (hiện tượng siêu dẫn).

Bạc là chất dẫn điện tốt nhất, tiếp sau bạc là đồng, vàng, nhôm, sắt.

Khi nóng chảy, trong kim loại lỏng vẫn có electron tự do, liên kết kim loại vẫn tồn tại nên kim loại lỏng vẫn dẫn điện tuy độ dẫn điện có giảm.

Ở thể hơi, các kim loại tồn tại dưới dạng đơn nguyên tử. Chỉ đối với các kim loại kiềm mới có sự liên kết của một số ít nguyên tử thành phân tử. Chẳng hạn ở nhiệt độ hơi cao hơn nhiệt độ sôi (900^oC) và ở áp suất khí quyển có 16% hơi natri là phân tử Na_2.

Các hơi kim loại trong suốt (chẳng hạn hơi thủy ngân không màu), không dẫn điện. Nó trộn với các khí khác theo bất kì tỉ lệ nào.

Do đó, tính kim loại chỉ gắn với kim loại rắn và kim loại lỏng.

IV. TÍNH DẪN NHIỆT

Tính dẫn nhiệt cao của các kim loại cũng được giải thích bằng sự có mặt các electron tự do trong mạng tinh thể.

http://sachxua.thuvienso.info

Các electron trong vùng nhiệt độ cao (có động năng lớn) chuyển động hỗn loạn và nhanh chóng sang vùng có nhiệt độ thấp hơn, truyền động năng cho các electron khác qua mạng tinh thể kim loại: nhiệt độ được cân bằng.

Thường thì các kim loại dẫn điện tốt cũng dẫn nhiệt tốt.

V. TỈ KHỐI

Ngoài những tính chất vật lí đã nêu trên, thực tế quan trọng nhất là tỉ khối, nhiệt độ nóng chảy và tính cứng của kim loại.

Tỉ khối của kim loại rất khác nhau, nhẹ nhất là liti (d = 0,53), nặng nhất là osimi (d = 22,6).

Kim loại có tỉ khối nhỏ hơn 5* được gọi là kim loại nhẹ, những kim loại có tỉ khối lớn hơn 5 là kim loại nặng.

Tỉ khối của một số kim loại

Platin	21,4	Thiếc	7,3
Vàng	19,3	Kẽm	7,1
Thủy ngân	13,6	Nhôm	2,7
Chì	11,4	Magie	1,7
Bạc	10,5	Natri	0,97
Đồng	8,9	Kali	0,86
Sắt	7,8		

Vì các electron tự do là những electron hóa trị nằm ngoài lớp bão hòa chịu trách nhiệm liên kết các nguyên tử trong kim loại nên ta thấy từ natri (một electron hóa trị) qua magie (hai electron hóa trị) đến nhôm (ba electron hóa trị), liên kết ngày càng chặt chẽ. Kết quả là

* Có tài liệu quy định là 3.

http://sachxua.thuvienso.info

các nguyên tử trong tinh thể magie được kéo sát vào nhau hơn là các nguyên tử Na và các nguyên tử Al lại càng sát nhau hơn.

Do đó ta thấy tỉ khối tăng từ Na → Mg → Al

	Na	Mg	Al
d	0,97	1,7	2,7

Cũng tương tự như vậy đối với dãy kim loại chu kì 2.

VI. NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY

Nhiệt độ nóng chảy của các kim loại rất khác nhau : xesi và gali có thể nóng chảy bằng nhiệt độ của lòng bàn tay còn nhiệt độ nóng chảy của vonfam là +3410°C (vì có nhiệt độ nóng chảy cao nên người ta dùng vonfam làm dây tóc bóng đèn điện). Kim loại duy nhất ở trạng thái lỏng trong điều kiện thường là thủy ngân (nhiệt độ nóng chảy là –39°C).

Cũng do nguyên nhân đã nêu trong phân tử khối, nhiệt độ nóng chảy (và nhiệt độ sôi) tăng từ Na → Mg → Al ; Li → Be → B.

	Na	Mg	Al	Li	Be
Nhiệt độ nóng chảy	98°C	650°C	660°C	180°C	1280°C

VII. TÍNH CỨNG

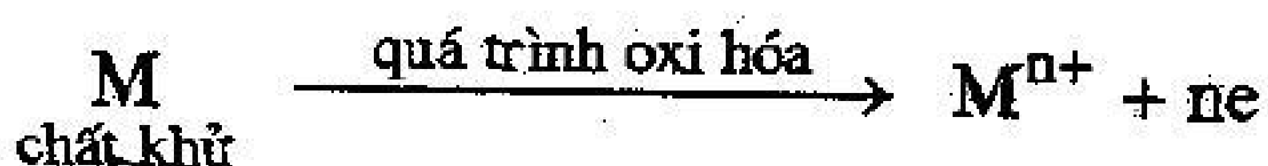
Các kim loại có độ cứng rất khác nhau : kim loại cứng nhất là crom, có thể cắt được kính còn kim loại mềm nhất là kali, rubiđi, natri và xesi, có thể dùng dao cắt được dễ dàng.

Cũng như đối với tỉ khối và nhiệt độ nóng chảy, độ cứng của kim loại phụ thuộc vào độ bền của liên kết kim loại. Độ bền của liên kết kim loại đặc biệt lớn đối với các kim loại nặng.

http://sachxua.thuvienso.info

§3. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA KIM LOẠI

Tất cả các kim loại đều có năng lượng ion hóa nhỏ, do đó các nguyên tử kim loại dễ mất electron hóa trị để biến thành ion dương :



$$\underset{\text{chất khử}}{M} \xrightarrow{\text{quá trình oxi hóa}} M^{n+} + ne$$

– M là kí hiệu chung của kim loại
– n là số electron

Như vậy tính chất hóa học chủ yếu và chung nhất của kim loại là *tính khử*.

Tính chất hóa học chủ yếu nêu trên giải thích các phản ứng của kim loại với phi kim, với nước, với các dung dịch axit và dung dịch muối.

I. TÁC DỤNG VỚI PHI KIM

Hầu hết các kim loại đều phản ứng trực tiếp với các phi kim điển hình. Kim loại phản ứng với oxi tạo thành oxit kim loại, với các halogen tạo thành halogenua, với lưu huỳnh tạo thành sunfua, với nitơ và photpho tạo thành nitrua và photphua, với cacbon và silic tạo thành cacbua và silixua, với bo tạo thành borua.

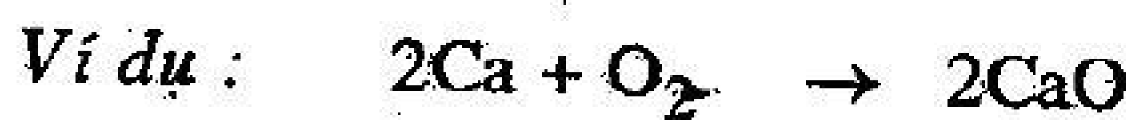
Một số kim loại điển hình phản ứng với hiđro tạo thành hợp chất kiểu muối - hiđrua.

Sau đây ta xét phản ứng của kim loại với oxi và halogen là những phi kim điển hình.

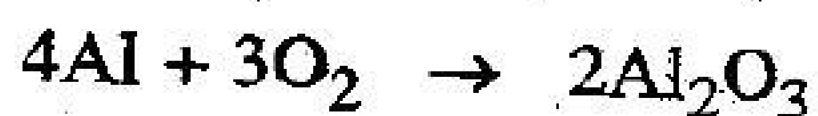
1. Tác dụng với oxi

Hầu hết các kim loại trừ vàng, bạc và platin đều tác dụng với oxi tạo thành oxit bazơ hoặc oxit lưỡng tính.

http://sachxua.thuvienso.info



Ví dụ : $2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$



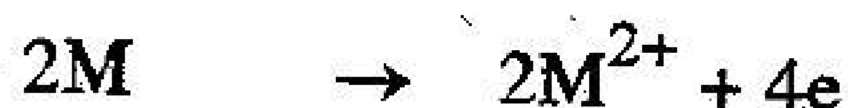
$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$

Phương trình phản ứng chung là :

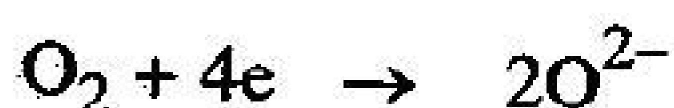


$2M + O_2 \rightarrow 2M^{2+}O^{2-}$ (coi như kim loại có hóa trị 2)

Các nửa phản ứng :



$2M \rightarrow 2M^{2+} + 4e$



$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$

Mức độ phản ứng của các kim loại với oxi có khác nhau.

Nếu xếp các kim loại theo dãy.

K Ba Ca Na Mg Al Zn Fe Pb Cu Hg Ag Pt Au

thì phản ứng sẽ diễn ra như sau :

– Các kim loại K, Na cháy tạo thành oxit (như Na_2O...) khi có lượng O_2 hạn chế, còn nếu dư O_2 thì sẽ tạo thành peoxit (như Na_2O_2...).

– Các kim loại từ Ca, Mg, Al, Zn, Fe cháy tạo thành oxit và khả năng phản ứng với O_2 giảm dần.

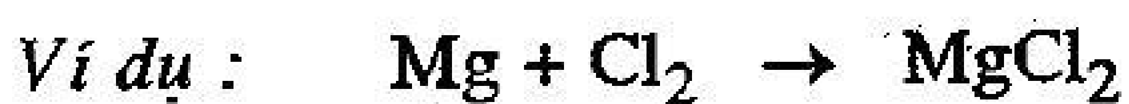
– Các kim loại từ Pb → Hg không cháy nhưng tạo thành một màng oxit trên bề mặt.

– Các kim loại từ Ag → Au không cháy và không tạo thành lớp oxit trên bề mặt vì vậy chúng được gọi là các kim loại quý.

2. Tác dụng với clo

Tất cả các kim loại đều tác dụng với khí clo khi đun nóng cho muối clorua tương ứng.

http://sachxua.thuvienso.info

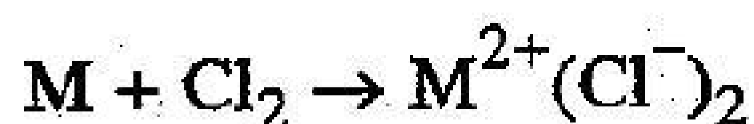


Ví dụ : $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$



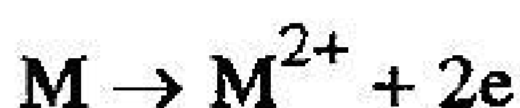
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

Phương trình phản ứng chung :



$$M + Cl_2 \rightarrow M^{2+}(Cl^-)_2$$

Các nửa phản ứng :



$$M \rightarrow M^{2+} + 2e$$



$$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$$

Bảng sau đây là nhiệt của phản ứng tạo thành oxit và clorua khi kim loại tác dụng với 1 mol O_2 và với 1 mol Cl_2 (nhiệt của phản ứng được biểu thị bằng kJ/mol).

Bảng 14-2.

Kim loại	Sản phẩm phản ứng với oxi	Nhiệt phản ứng	Sản phẩm phản ứng với clo	Nhiệt phản ứng
K	K_2O	723	KCl	873
Na	Na_2O	832	NaCl	826
Ca	CaO	1272	$CaCl_2$	795
Mg	MgO	1204	$MgCl_2$	642
Al	Al_2O_3	1114	Al_2Cl_6	464
Zn	ZnO	697	$ZnCl_2$	416
Fe	Fe_2O_3	548	$FeCl_3$	270
Pb	PbO	436	$PbCl_2$	539
Cu	CuO	311	$CuCl_2$	206
Hg	HgO	182	Hg_2Cl_2	230
Ag	–	–	AgCl	255
Pt	–	–	$PtCl_3$	142
Au			$AuCl_3$	79

http://sachxua.thuvienso.info

Qua bảng trên ta thấy các kim loại ở đầu dãy có nhiệt phản ứng lớn hơn các kim loại ở cuối dãy, điều đó chứng tỏ các kim loại đầu dãy hoạt động với oxi và clo hơn các kim loại ở cuối dãy.

II. TÁC DỤNG VỚI NƯỚC

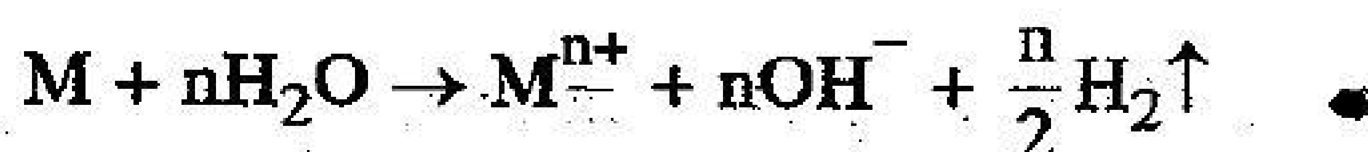
– *Ở nhiệt độ thường*, các kim loại xếp theo dãy trên từ K → Na đẩy được hiđro ra khỏi nước.

Ví dụ :



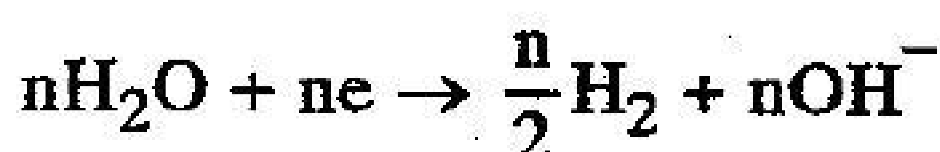
$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2\uparrow$$

Phương trình phản ứng chung :



$$M + nH_2O \rightarrow M^{n+} + nOH^- + \frac{n}{2}H_2\uparrow$$

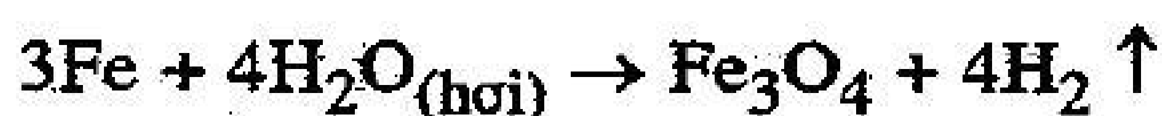
Các nửa phản ứng : $M \rightarrow M^{n+} + ne$



$$nH_2O + ne \rightarrow \frac{n}{2}H_2 + nOH^-$$

Khả năng phản ứng với H_2O giảm dần từ K → Mg : K phản ứng mãnh liệt, Mg phản ứng rất chậm coi như không phản ứng.

– *Ở nhiệt độ cao*, các kim loại từ K → Fe đẩy được H_2 ra khỏi nước (đúng hơn là hơi nước) và khả năng phản ứng cũng giảm dần từ K → Fe : K phản ứng rất mãnh liệt, Fe phản ứng rất chậm.



$$3Fe + 4H_2O_{(hơi)} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

Các kim loại từ Pb → Au không đẩy được H_2 ra khỏi hơi nước.

http://sachxua.thuvienso.info

III. TÁC DỤNG VỚI DUNG DỊCH AXIT

Trong dãy hoạt động hóa học, các kim loại từ K → Pb đẩy được H_2 ra khỏi dung dịch loãng của axit mạnh.



Ví dụ : $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$

Phương trình phản ứng chung :



$$M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}H_2\uparrow$$

Các nửa phản ứng :



$$M \rightarrow M^{n+} + ne$$

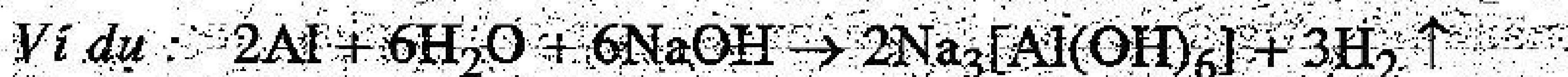


$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Khả năng phản ứng giảm dần từ K → Pb : K gây phản ứng nổ, Mg phản ứng mãnh liệt, Fe phản ứng ôn hòa, Pb phản ứng rất chậm.

Các kim loại từ Cu → Au không đẩy được H_2 ra khỏi dung dịch của các axit mạnh.

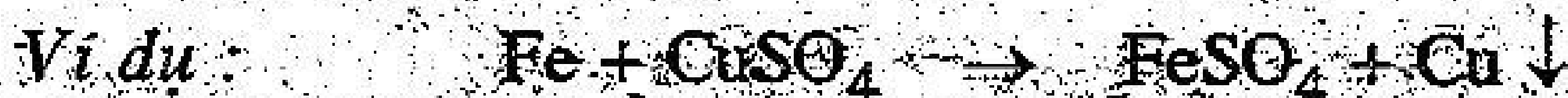
Những kim loại mà hiđroxit của chúng lưỡng tính như Al, Zn... có thể tác dụng cả với dung dịch axit, cả với dung dịch kiềm.



Ví dụ : $2Al + 6H_2O + 6NaOH \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow$

IV. TÁC DỤNG VỚI DUNG DỊCH MUỐI

Kim loại hoạt động có thể đẩy kim loại kém hoạt động ra khỏi dung dịch muối của nó.



Ví dụ : $Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow$

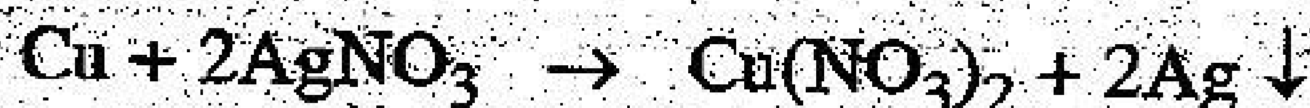


$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

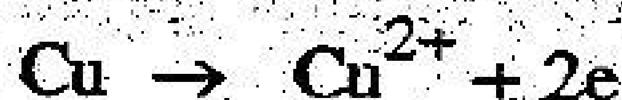


$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

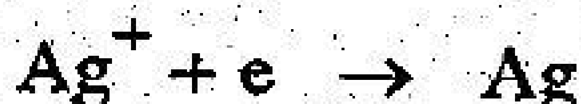
http://sachxua.thuvienso.info



$$Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag\downarrow$$



$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$$



$$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$$

Trong dãy hoạt động hóa học, kim loại đứng trước đẩy được (khử được) các kim loại đứng sau ra khỏi dung dịch muối của chúng. Sự đẩy lẫn nhau của các kim loại ra khỏi dung dịch muối thực tế chỉ xảy ra ở các kim loại đứng sau Mg trong dãy điện hóa.

§4. DÃY HOẠT ĐỘNG HÓA HỌC CỦA CÁC KIM LOẠI (DÃY THẾ ĐIỆN CỰC) - CÁCH SỬ DỤNG

Dựa vào phản ứng kim loại chuyển chỗ nhau (kim loại hoạt động mạnh đẩy kim loại hoạt động yếu hơn ra khỏi dung dịch muối của chúng) người ta đã sắp xếp được nhiều kim loại theo khả năng phản ứng của chúng. Tuy nhiên, phương pháp trên chưa tổng quát và không chính xác.

Để đánh giá định lượng khả năng oxi hóa – khử của các kim loại trong dung dịch, người ta dùng đại lượng thế oxi hóa – khử (hay thế điện cực) của chúng.

Trong chương "Phản ứng oxi hóa – khử" (sách Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học lớp 10, tập 2) đã đề cập đến thế oxi hóa – khử của các chất. Ở đây sẽ xem xét kĩ hơn cách sử dụng thế điện cực của các kim loại.

I. SỬ DỤNG THẾ ĐIỆN CỰC ĐỂ SẮP XẾP DÃY HOẠT ĐỘNG CỦA CÁC KIM LOẠI

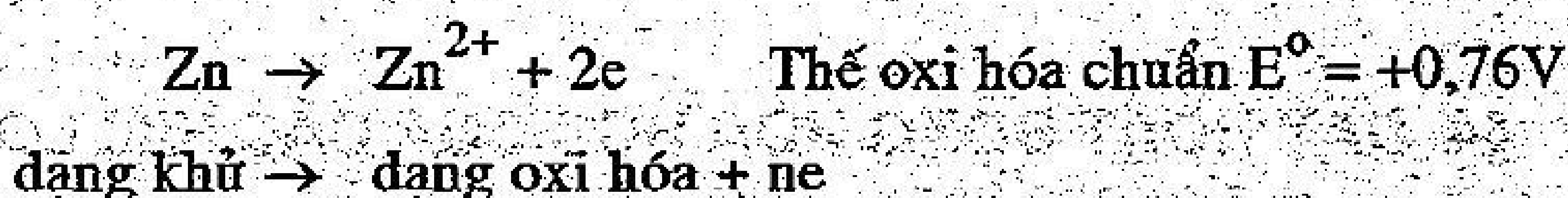
Do các kim loại hoạt động khác nhau nên mỗi kim loại có một thế điện cực riêng đặc trưng cho hoạt động hóa học của kim loại đó.

http://sachxua.thuvienso.info

Như ta đã biết, thế ở điện cực kim loại nhúng trong dung dịch ion kim loại đó có nồng độ 1 M được gọi là thế điện cực chuẩn của kim loại đó và kí hiệu là E^o.

– Thế điện cực ứng với quá trình oxi hóa gọi là *thế oxi hóa*. Nó đặc trưng cho khả năng nhường electron của dạng khử để chuyển thành dạng oxi hóa.

Ví dụ :



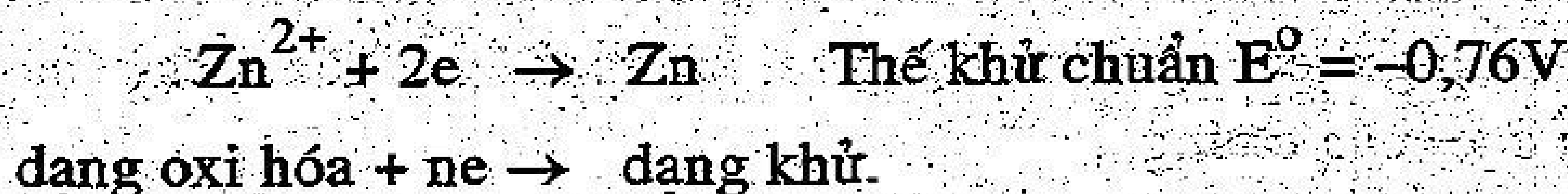
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ Thế oxi hóa chuẩn $E^o = +0,76V$

dạng khử → dạng oxi hóa + ne

Vậy thế oxi hóa chuẩn của cặp Zn^{2+}/Zn là +0,76V.

– Thế điện cực ứng với quá trình khử gọi là *thế khử*. Nó đặc trưng cho khả năng nhận electron của dạng oxi hóa để chuyển thành dạng khử.

Ví dụ :



$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ Thế khử chuẩn $E^o = -0,76V$

dạng oxi hóa + ne → dạng khử.

Vậy thế khử chuẩn của cặp Zn^{2+}/Zn là –0,76V.

Thế oxi hóa và thế khử của một cặp oxi hóa - khử có cùng trị số nhưng ngược dấu nhau.

Theo quy ước quốc tế (IUPAC) thì thế điện cực chuẩn ghi trên các bảng là *thế khử chuẩn*. Tuy vậy trong một số tài liệu, người ta còn theo các quy ước khác. Trong tài liệu này dấu của thế điện cực được dùng theo quy ước quốc tế.

http://sachxua.thuvienso.info

Bảng 14-3. THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN (THẾ KHỬ CHUẨN) Ở 25°C
DÃY HOẠT ĐỘNG HÓA HỌC CỦA CÁC KIM LOẠI

Kim loại	*Nửa phản ứng khử*	*Thế khử chuẩn E^o, von*
K	$K^+ + e \rightarrow K$	– 2,92
Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	– 2,87
Na	$Na^+ + e \rightarrow Na$	– 2,71
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	– 2,37
Al	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	– 1,66
Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	– 0,76
Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	– 0,74
Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	– 0,44
Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	– 0,40
Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	– 0,25
Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	– 0,14
Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	– 0,12
H_2	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,00 điện cực so sánh
Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+ 0,34
Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	+ 0,79
Ag	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	+ 0,80
Au	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	+ 1,50

Tính oxi hóa tăng (↓, từ K đến Ag)

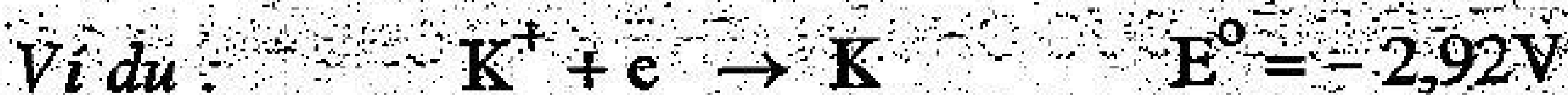
Tính khử tăng (↑, từ Ag đến K)

1. Thế điện cực chuẩn E^o trong bảng là đối với phản ứng khử dưới dạng :



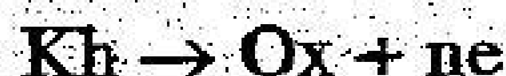
$$Ox + ne \rightarrow Kh$$

http://sachxua.thuvienso.info



Ví dụ : $K^+ + e \rightarrow K$ $E^o = -2,92V$

Khi viết phản ứng oxi hóa dưới dạng :



$Kh \rightarrow Ox + ne$

thì phải đổi dấu của E^o.



Ví dụ : $K \rightarrow K^+ + e$ $E^o = +2,92V$

2. Trong *vế trái* của các nửa phản ứng nêu trong bảng là các cation kim loại và hiđro. Tất cả đều là *chất oxi hóa* (dạng oxi hóa của kim loại). Tính oxi hóa tăng từ trên xuống dưới khi giá trị của E^o ngày càng dương. Trong bảng này thì K^+ là chất oxi hóa yếu nhất, Au^{3+} là chất oxi hóa mạnh nhất.

3. Trong *vế phải* của nửa phản ứng là các kim loại và hiđro. Tất cả đều là *chất khử*. Tính khử tăng từ dưới lên trên khi giá trị của E^o càng âm. Trong bảng trên kali là chất khử mạnh nhất, vàng là chất khử yếu nhất.

4. Từ hai nhận xét trên đi đến kết luận là : Kim loại có thế điện cực bé đẩy được kim loại có thế điện cực lớn hơn ra khỏi dung dịch muối của nó.

5. Khi thay đổi hệ số tỉ lượng của một nửa phản ứng, giá trị của thế điện cực chuẩn E^o không thay đổi.



Ví dụ : $Ag^+(aq) + e \rightarrow Ag$ $E^o = +0,80V$



$3Ag^+(aq) + 3e \rightarrow 3Ag$ $E^o = +0,80V$



$Al^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Al$ $E^o = -1,66V$



$2Al^{3+}(aq) + 6e \rightarrow 2Al$ $E^o = -1,66V$.

http://sachxua.thuvienso.info

II. SỬ DỤNG THẾ ĐIỆN CỰC ĐỂ DỰ ĐOÁN XEM MỘT PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ CHO TRƯỚC CÓ KHẢ NĂNG XẢY RA HAY KHÔNG

Một trong những ứng dụng quan trọng nhất của thế điện cực là dựa vào đó để dự đoán xem một phản ứng oxi hóa – khử có khả năng tự diễn biến hay không. Thực ra, chính sự biến đổi năng lượng tự do Gip* (Gibbs), ΔG, mới là tiêu chuẩn đánh giá khả năng tự diễn biến của phản ứng đó. Tuy nhiên, giữa ΔG và thế điện cực E có mối liên hệ trực tiếp như sau :

$$\Delta G = -nFE$$

– n là số mol electron trao đổi giữa chất oxi hóa và chất khử trong một phương trình phản ứng oxi hóa – khử đã cân bằng.

– F là số Faraday và F = 96500 C/mol.

Vì 1J = 1C × 1V nên F = 96500 J/V.mol.

– E là thế điện cực (đối với nửa phản ứng) ; đối với một pin thì E là sức điện động của pin (hay thế của phản ứng oxi hóa – khử xảy ra trong pin) được kí hiệu là E_{pu} ; đối với một phản ứng thì thế điện cực E kí hiệu là $E_{pư}$.

Trong điều kiện chuẩn thì :

$$\Delta G^o = -nFE^o$$

Ta biết rằng, đối với quá trình tự diễn biến thì $\Delta G^o < 0$, muốn vậy : $E^o > 0$

Nếu $E^o < 0$ thì $\Delta G^o > 0$, phản ứng diễn ra theo chiều nghịch.

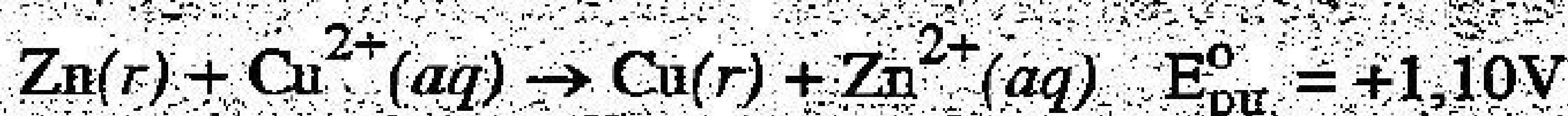
---

* Xem mục "Năng lượng tự do Gip (Gibbs)", sách Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học lớp 10, tập 1, trang 202. Từ đây, khi nói năng lượng tự do thì hiểu đó là năng lượng tự do Gip.

http://sachxua.thuvienso.info

Nếu $E^o = 0$ thì $\Delta G^o = 0$, phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng.

Chẳng hạn phản ứng giữa Zn và $Cu^{2+}(aq)$ tạo ra một dòng điện (xem mục Pin, Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học lớp 10, T.2, tr. 20-21). Vậy đó là một phản ứng tự diễn biến theo chiều ta viết :



$$Zn(r) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(r) + Zn^{2+}(aq) \quad E^o_{pư} = +1,10V$$

Vì sự biến đổi năng lượng tự do ΔG^o của một phản ứng tự diễn biến phải có dấu âm nên muốn cho một phản ứng tự diễn biến E^o phải có dấu dương.

$$E^o > 0 \rightarrow \Delta G^o = -nFE^o < 0$$

Nếu chiều của phản ứng ngược lại, dấu của ΔG^o và của E^o cũng phải ngược lại.



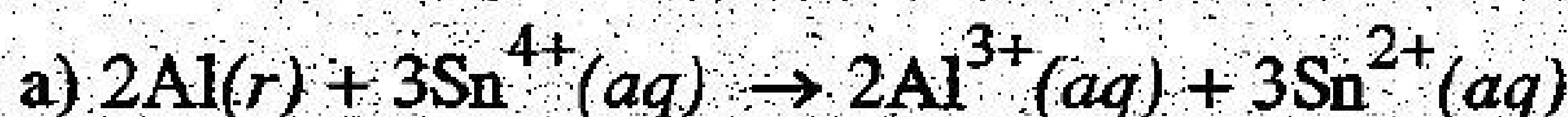
$$Cu(r) + Zn^{2+}(aq) \rightarrow Zn(r) + Cu^{2+}(aq) \quad E^o_{pư} = -1,10V$$

$$E^o < 0 \rightarrow \Delta G^o = -nFE^o > 0$$

Phản ứng trên không tự diễn biến. Muốn cho phản ứng xảy ra cần phải cung cấp điện năng cho nó với thế hiệu tối thiểu là 1,10V. Đó chính là phản ứng thực hiện trong bình điện phân.

Ví dụ 1

Dự đoán xem trong các phản ứng sau đây, ở điều kiện chuẩn, phản ứng nào tự diễn biến theo chiều ta viết :



a) $2Al(r) + 3Sn^{4+}(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Sn^{2+}(aq)$



b) $Cd^{2+}(aq) + Cu(r) \rightarrow Cd(r) + Cu^{2+}(aq)$

http://sachxua.thuvienso.info

Giải.

Đối với phản ứng (a)

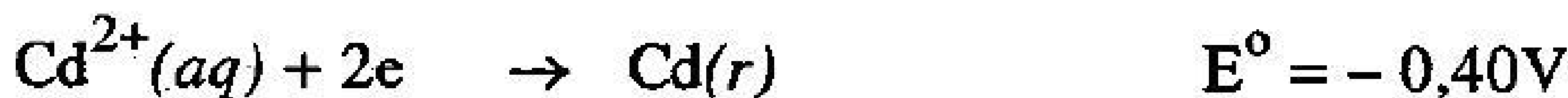

$$2[Al(r) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3e] \qquad E^o = +1,66V$$

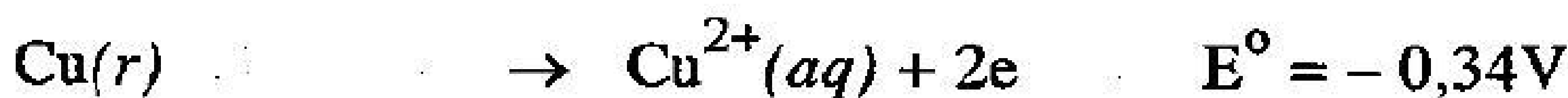

$$3[Sn^{4+}(aq) + 2e \rightarrow Sn^{2+}(aq)] \qquad E^o = +0,15V$$


$$2Al(r) + 3Sn^{4+}(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Sn^{2+}(aq) \qquad E^o_{pư} = +1,81V$$

Dự đoán phản ứng này có khả năng tự diễn biến theo chiều viết ở trên vì $E^o_{pư} > 0$ do đó $\Delta G^o < 0$.

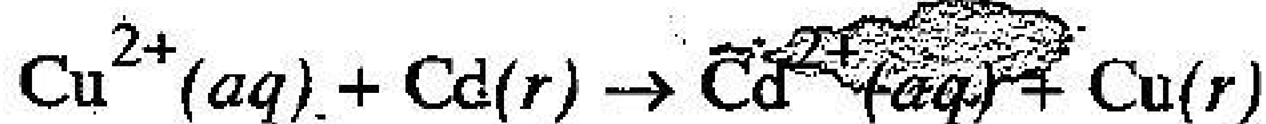
Đối với phản ứng (b)


$$Cd^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cd(r) \qquad E^o = -0,40V$$


$$Cu(r) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e \qquad E^o = -0,34V$$


$$Cd^{2+}(aq) + Cu(r) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cd(r) \qquad E^o_{pư} = -0,74V.$$

Vì $E^o < 0 \rightarrow \Delta G^o > 0$ phản ứng không có khả năng tự diễn biến theo chiều viết ở trên mà có khả năng tự diễn biến theo chiều ngược lại. Nếu ta lắp một pin gồm một cực là Cu^{2+}/Cu và một cực là Cd^{2+}/Cd thì phản ứng sẽ diễn ra theo chiều ngược lại với chiều của phản ứng trên :


$$Cu^{2+}(aq) + Cd(r) \rightarrow Cd^{2+}(aq) + Cu(r)$$

Ví dụ 2

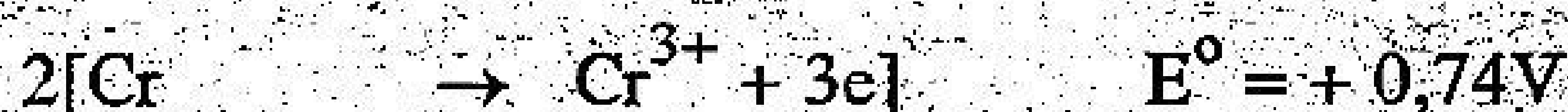
Hãy cho biết ở điều kiện chuẩn ion crom (III) oxi hóa đồng kim loại thành ion đồng (II) hay ion đồng (II) oxi hóa crom kim loại thành ion crom (III) ?

http://sachxua.thuvienso.info

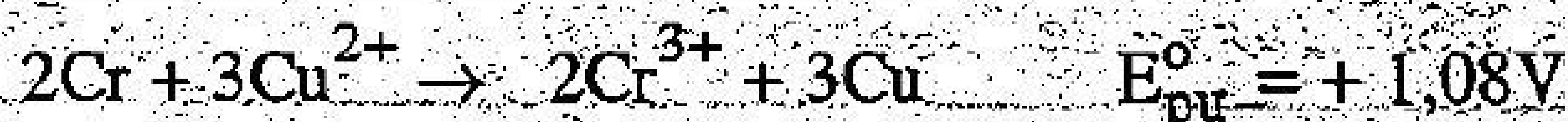
Giải.



$$3[Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu] \qquad E^o = +0,34V$$



$$2[Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e] \qquad E^o = +0,74V$$



$$2Cr + 3Cu^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cu \qquad E^o_{pư} = +1,08V$$

Ở đây $E^o_{pư} > 0 \rightarrow \Delta G^o < 0$ phản ứng tự diễn biến theo chiều ta viết. Ion Cu^{2+} oxi hóa crom kim loại thành ion Cr^{3+} và ion Cu^{2+} bị khử thành đồng kim loại.

Ví dụ 3

Tính sự biến đổi năng lượng tự do ΔG^o theo jun đối với phản ứng.



$$Zn(r) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(r) \qquad E^o_{pư} = +1,10V$$

Giải.

$$\Delta G^o = -nFE^o_{pư}$$

Ở đây n = 2 mol electron trao đổi

$$F = 96500\ J/V.mol\ e^-$$

$$E^o_{pư} = 1,10V.$$

$$\Delta G^o = 2mol e^- \times \frac{96500J}{V.mol e^-} \times 1,10V = -212300J$$

$$\approx -212\ kJ$$

$\Delta G^o < 0$, ở điều kiện chuẩn, phản ứng diễn ra theo chiều viết ở trên.

http://sachxua.thuvienso.info

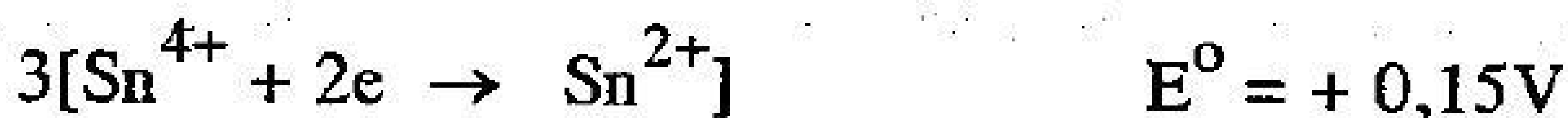
Ví dụ 4 :

Tính sự biến đổi năng lượng tự do ΔG^o theo jun ở 25^oC đối với phản ứng sau :



$$3Sn^{4+} + 2Cr \rightarrow 3Sn^{2+} + 2Cr^{3+}$$

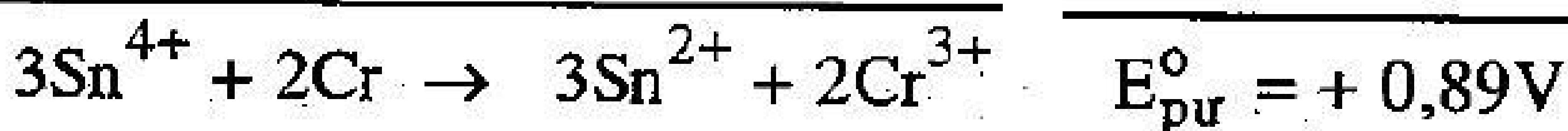
Giải.



$$3[Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}] \qquad E^o = +0,15V$$



$$2[Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e] \qquad E^o = -(-0,74)V$$



$$3Sn^{4+} + 2Cr \rightarrow 3Sn^{2+} + 2Cr^{3+} \qquad E^o_{pư} = +0,89V$$

$E^o_{pư} > 0 \rightarrow \Delta G^o < 0 \rightarrow$ ở 25^oC phản ứng diễn ra theo chiều viết ở trên.

$$\Delta G^o = -nFE^o_{pư}$$

$$= -(6 mol e^-) \times \left(\frac{96500 J}{V.mol e^-}\right) \times (0,89 V)$$

$$= -5,2 \times 10^5 J \text{ hay } -5,2 \times 10^2 kJ.$$

III. SỬ DỤNG THẾ ĐIỆN CỰC ĐỂ TÍNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

Muốn biết một phản ứng diễn ra tới mức nào, cần phải xác định hằng số cân bằng của phản ứng đó.

Ví dụ đối với phản ứng :



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

http://sachxua.thuvienso.info

Biểu thức tính hằng số cân bằng K là :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

[ ] biểu thị nồng độ mol/l của các chất lúc cân bằng.

Trong phần "Năng lượng tự do và cân bằng hóa học" (Sách Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học lớp 10, T.1, trang 203) ta đã biết giữa sự biến đổi năng lượng tự do chuẩn ΔG^o và hằng số cân bằng K của phản ứng có mối liên hệ sau :

$\Delta G^o = -RT\ln K$ — ln : logarit tự nhiên

hoặc $\Delta G^o = -2{,}303\,RT\lg K$ — lg : logarit thập phân

Mặt khác, ta lại có hệ thức :

$$\Delta G^o = -nFE^o_{pu}$$

Vậy : $-2{,}303RT\lg K = -nFE^o_{pu}$

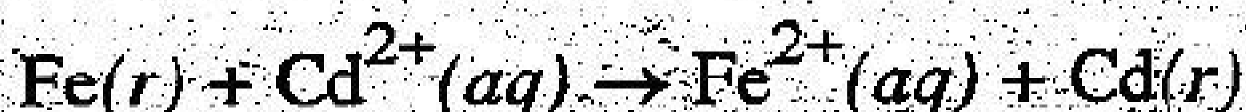
Từ đó : $\lg K = \frac{nF}{2{,}303RT}E^o_{pu}$

Ở 25^oC ; F = 96500C, R = 8,314J.mol^{-1}K^{-1}, T = 298K ta có :

$$\lg K = \frac{nE^o_{pu}}{0{,}059} \rightarrow K = 10^{\frac{nE^o_{pu}}{0{,}059}}$$

Ví dụ 1 :

Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



$$Fe(r) + Cd^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cd(r)$$

http://sachxua.thuvienso.info

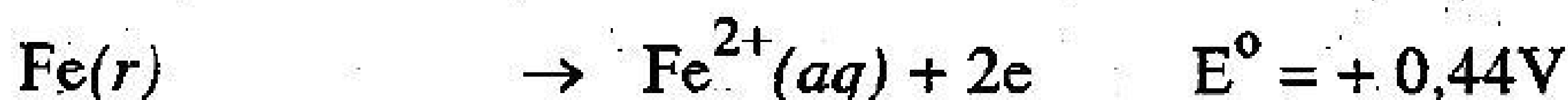
Giải.

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$

Theo quy định thì nồng độ của những chất rắn nguyên chất, như các kim loại chẳng hạn, không có mặt trong biểu thức tính hằng số cân bằng.

$$\lg K = \frac{nE^o_{pư}}{0,059}$$

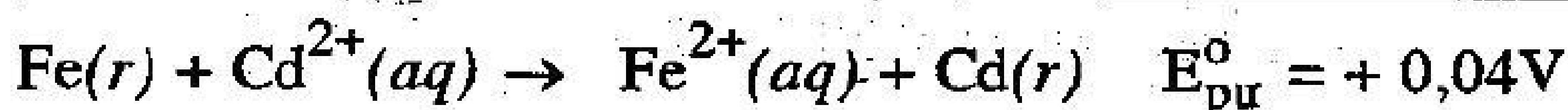
a) Tính $E^o_{pư}$



$Fe(r) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e \qquad E^o = + 0,44V$



$Cd^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cd(r) \qquad E^o = - 0,40V$



$Fe(r) + Cd^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cd(r) \qquad E^o_{pư} = + 0,04V$

b) Tính K

$$\lg K = \frac{2 \times 0,04}{0,059} = 1,356$$

$$K = 22,7 = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$

Giá trị của hằng số cân bằng trên cho biết sắt đẩy ion Cd^{2+} ra khỏi dung dịch muối cađimi cho tới khi nào nồng độ của ion Cd^{2+} nhỏ hơn nồng độ của ion Fe^{2+} 22,7 lần.

Ví dụ 2 :

Tính hằng số cân bằng của phản ứng



$3Sn^{4+} + 2Cr \rightarrow 3Sn^{2+} + 2Cr^{3+} \qquad E^o_{pư} = + 0,89V$

http://sachxua.thuvienso.info

Giải. (Xem §4.II.Vd4)

$$\lg K = \frac{nE^{o}_{pư}}{0,059} = \frac{6 \times 0,89}{0,059} = 90,5$$

$$K = 3,2.10^{90}$$

$$K = \frac{[Cr^{3+}]^2\,[Sn^{2+}]^3}{[Sn^{4+}]^3} = 3,2.10^{90}$$

Qua giá trị của hằng số cân bằng ta thấy phản ứng diễn ra hầu như hoàn toàn. Khi đạt tới trạng thái cân bằng chỉ còn lại một lượng ion Sn^{4+} rất nhỏ.

IV. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN THẾ ĐIỆN CỰC PHƯƠNG TRÌNH NEC (W.NERNST)

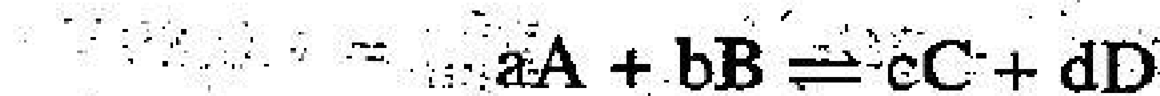
Những trường hợp nêu trong các ví dụ trên đều xét ở điều kiện $25^{o}C$ (nồng độ các dung dịch bằng 1M, áp suất p = 1atm, T = 298K). Thực tế ở điều kiện $25^{o}C$ chỉ là một trường hợp đặc biệt chứ không phải là trường hợp chung.

Trong trường hợp tổng quát thì sự biến đổi năng lượng tự do liên hệ với thế điện cực E bởi hệ thức :

$$\Delta G = -nFE$$

Đối với một điện cực thì E là thế điện cực (thế của nửa phản ứng). Đối với một pin thì E là thế của phản ứng oxi hóa – khử xảy ra trong pin và được kí hiệu là $E_{pư}$.

Đối với phản ứng :



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

http://sachxua.thuvienso.info

Ta có : $Q = \dfrac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$ trong đó [ ] chỉ nồng độ các chất không nhất thiết phải ở trạng thái cân bằng.

Khi đạt tới cân bằng thì Q = K ; K là hằng số cân bằng.

Trong trường hợp chung (không phải là điều kiện chuẩn) thì thế điện cực E liên hệ với thế điện cực chuẩn E^o bởi phương trình :

$$E = E^o - \frac{0,059}{n}\lg Q$$

Phương trình trên gọi là phương trình Nec, mang tên nhà hóa học và vật lí học người Đức là Walter Nernst (1864 – 1941), người đã tìm ra hệ thức này.

Dựa vào phương trình Nec có thể tính được :

– Thế điện cực E của nửa phản ứng.

– Thế của phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trong pin ($E_{pư}$), trong những điều kiện không phải là chuẩn.

1. Tính thế điện cực E

Theo quy ước quốc tế thì nửa phản ứng đối với thế khử tiêu chuẩn được viết dưới dạng :



$$xOx + ne \rightarrow yKh$$

Trong đó Ox : dạng oxi hóa ; Kh : dạng khử.

Phương trình Nec đối với nửa phản ứng oxi hóa khử có dạng sau :

$$E = E^o - \frac{0,059}{n}\lg\frac{[Kh]^y}{[Ox]^x} \quad \text{hay} \quad E = E^o + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[Ox]^x}{[Kh]^y}$$

http://sachxua.thuvienso.info

Chẳng hạn đối với nửa phản ứng :



$$Zn^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Zn(r) \qquad E^o = -0,76V.$$

Phương trình Nec tương ứng là :

$$E = E^o - \frac{0,059}{2}\lg\frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

Như trên đã nêu, kẽm kim loại là chất rắn nguyên chất nên nồng độ của nó không có mặt trong Q.

Thay giá trị của E^o vào, ta có :

$$E = -0,76 - \frac{0,059}{2}\lg\frac{1}{[Zn^{2+}]}.$$

Ví dụ 1:

Xác định thế của điện cực kẽm kim loại và ion kẽm ($Zn^{2+}(aq)/Zn$), biết rằng nồng độ của ion kẽm $[Zn^{2+}] = 0,10M$.

Giải.

Như trên đã biết :

$$E = -0,76 - \frac{0,059}{2}\lg\frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

Thay giá trị của $[Zn^{2+}]$ vào phương trình trên ta có :

$$E = -0,76 - \frac{0,059}{2}\lg\frac{1}{0,10}$$

$$= -0,76 - \frac{0,059}{2}\lg 10$$

$$= -0,76 - 0,03 = -0,79(V).$$

http://sachxua.thuvienso.info

Ví dụ 2 :

Có những điện cực trong đó cả dạng oxi hóa và dạng khử đều nằm trong dung dịch.

Ví dụ : điện cực chuẩn ion sắt (III)/ion sắt (II) trong đó nồng độ mỗi ion đều bằng 1M.

Phương trình của nửa phản ứng :



$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \qquad E^o = +0,77V$$

Hãy xác định thế của điện cực Fe^{3+}/Fe^{2+}.

a) Nếu nồng độ ion Fe^{2+} gấp năm lần nồng độ ion Fe^{3+} ?

b) Nếu nồng độ ion Fe^{3+} gấp năm lần nồng độ ion Fe^{2+} ?

Giải.

a) $$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Theo đầu bài : $[Fe^{2+}] = 5[Fe^{3+}]$

$$E = +0,77 - \frac{0,059}{1} \lg 5$$

$$E = (+0,77 - 0,04) = +0,73(V)$$

b) Ở đây $$[Fe^{2+}] = \frac{1}{5}[Fe^{3+}] = 0,20$$

$$E = +0,77 - 0,059\,(-0,70)$$

$$= (+0,77 + 0,04) = +0,81(V).$$

Nhận xét

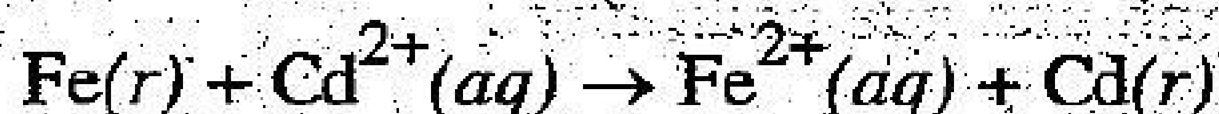
– Trong phương trình trên nếu nồng độ của dạng khử lớn hơn nồng độ của dạng oxi hóa ([Kh] > [Ox]) thì $E < E^o$ (trường hợp a).

http://sachxua.thuvienso.info

– Nếu nồng độ của dạng oxi hóa lớn hơn nồng độ của dạng khử ([Ox] > [Kh]) thì $E > E^o$ (trường hợp b).

2. Tính thế của phản ứng

Ví dụ : Xác định thế của phản ứng sau :



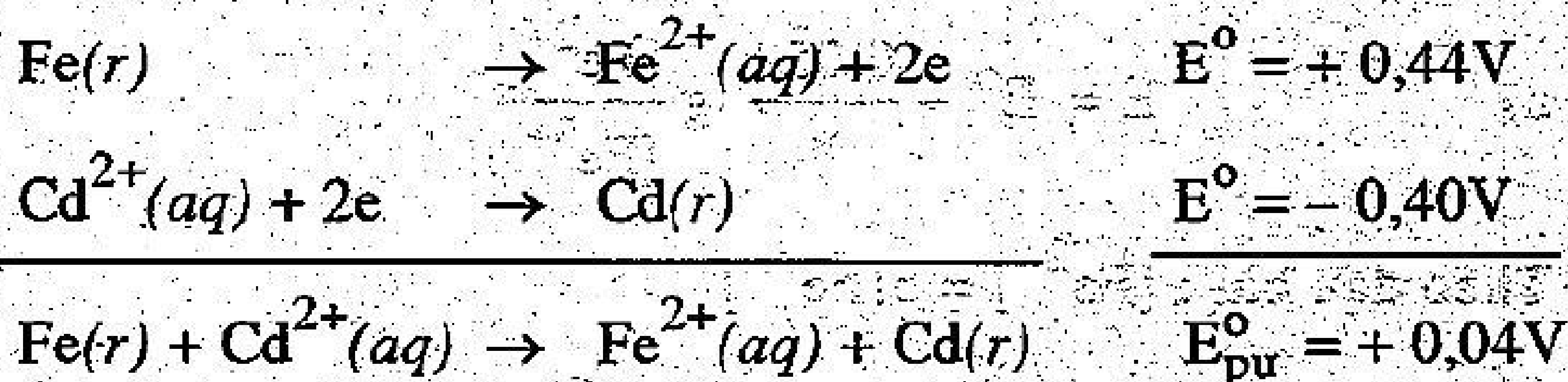
$$Fe(r) + Cd^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cd(r)$$

a) Khi $[Fe^{2+}] = 0,10M$ và $[Cd^{2+}] = 1,0M$

b) Khi $[Fe^{2+}] = 1,0M$ và $[Cd^{2+}] = 0,01M$.

Giải.

a) Trước hết, tính E^o của phản ứng



$$Fe(r) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e \qquad E^o = +0,44V$$

$$Cd^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cd(r) \qquad E^o = -0,40V$$

$$Fe(r) + Cd^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cd(r) \qquad E^o_{pư} = +0,04V$$

Theo phương trình Nec :

$$E_{pư} = E^o_{pư} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$

Ở đây n = 2

$$E_{pư} = +0,04 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,10}{1,0} = +0,07(V)$$

Cần lưu ý rằng ở đây $E_{pư} > E^o_{pư}$, như vậy khuynh hướng của Fe nhường electron cho Cd^{2+} mạnh hơn là ở điều kiện tiêu chuẩn.

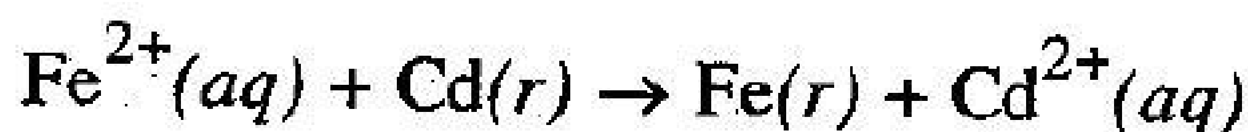
http://sachxua.thuvienso.info

b) Thế chuẩn $E^o_{pư}$ cũng như trường hợp (a).

Theo phương trình Nec

$$E_{pư} = +0,04 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1,0}{0,01} = -0,02(V)$$

Ở đây thế của phản ứng có dấu âm $E_{pư} < 0 \rightarrow \Delta G > 0$. Như vậy phản ứng không có khả năng diễn biến theo chiều ta viết mà xảy ra ngược lại : ion Fe^{2+} bị khử thành sắt kim loại do cađimi kim loại nhường electron cho.



$$Fe^{2+}(aq) + Cd(r) \rightarrow Fe(r) + Cd^{2+}(aq)$$

Qua ví dụ trên ta thấy nồng độ có ảnh hưởng lớn đến giá trị của thế điện cực, thậm chí làm thay đổi cả chiều hướng phản ứng.

V. PIN - ACQUY

Pin Lơclăngsê, acquy chì* tuy giá rẻ, rất phổ biến nhưng có những nhược điểm làm hạn chế công dụng của chúng. Hiện nay, người ta chế tạo những pin khác có tính năng ưu việt hơn như pin kiềm, pin nicad và đặc biệt là pin nhiên liệu, một nguồn năng lượng của tương lai.

1. Pin kiềm

Cũng tương tự như pin Lơclăngsê chỉ khác ở chỗ : ở đây chất điện giải là kiềm (vì có chứa KOH) chứ không phải là axit (vì có chứa NH_4Cl).

* Xem Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học lớp 10, tập 2, trang 28.

http://sachxua.thuvienso.info

Phản ứng ở anôt (phản ứng oxi hóa)



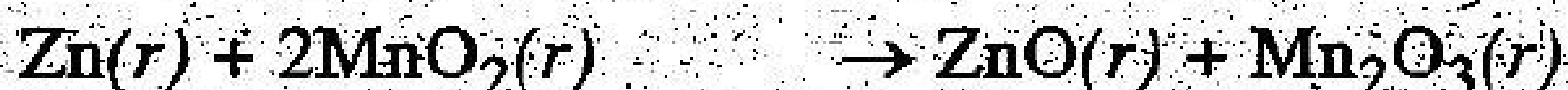
$$Zn(r) + 2OH^-(aq) \rightarrow ZnO(r) + H_2O(l) + 2e$$

Phản ứng ở catôt (phản ứng khử)



$$2MnO_2(r) + H_2O(l) + 2e \rightarrow Mn_2O_3(r) + 2OH^-(aq)$$

Phản ứng chung :



$$Zn(r) + 2MnO_2(r) \rightarrow ZnO(r) + Mn_2O_3(r)$$

Tuy pin kiềm có đắt hơn pin Lơclăngsê nhưng nó tránh được hai điều bất lợi của pin Lơclăngsê như sau :

a) Trong pin Lơclăngsê, *phản ứng ở catôt* (phản ứng khử) tạo ra các chất khí :



$$2NH_4^+ + 2e \rightarrow 2NH_3(k) + H_2(k)$$

Trong pin có MnO_2, một tác nhân oxi hóa, có khả năng loại trừ khí H_2 :



$$2MnO_2(r) + H_2(k) \rightarrow Mn_2O_3(r) + H_2O(l)$$

Còn khí NH_3 thì bị ion Zn^{2+} loại bỏ :



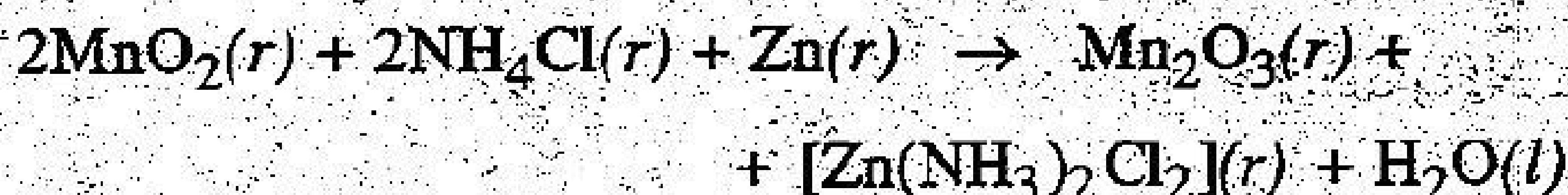
$$Zn^{2+}(aq) + 2NH_3(k) + 2Cl^-(aq) \rightarrow [Zn(NH_3)_2Cl_2](r)$$

phản ứng ở anôt (phản ứng oxi hóa)



$$Zn(r) \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

Phản ứng chung :



$$2MnO_2(r) + 2NH_4Cl(r) + Zn(r) \rightarrow Mn_2O_3(r) +$$
$$+ [Zn(NH_3)_2Cl_2](r) + H_2O(l)$$

Vì phản ứng tạo ra các khí nên khi pin làm việc liên tục, sản phẩm khí không loại bỏ kịp làm cho điện áp bị sụt nhanh chóng.

http://sachxua.thuvienso.info

b) Có phản ứng trực tiếp giữa điện cực kẽm và ion amoni - tuy chậm - nhưng cũng làm cho pin chóng bị hỏng.

Cũng xấp xỉ như pin Lơclăngsê, sức điện động của pin kiềm vào khoảng 1,54V.

2. Pin niken - cađimi (pin nicad). Pin thứ cấp

Acquy chì hiện đang rất phổ biến nhưng có nhược điểm là cồng kềnh, nặng và công suất tương đối thấp tính theo khối lượng. Vì vậy, người ta đang cố gắng chế tạo những pin thứ cấp khác trong đó có pin nicad.

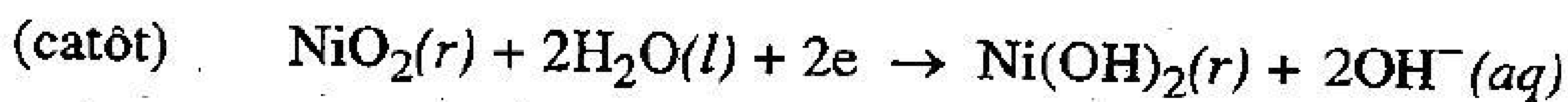
Pin nicad hiện nay được dùng rất rộng rãi vì nó gọn, nhẹ (dạng pin tiểu), có thể nạp lại được do đó dùng được lâu hơn pin Lơclăngsê, lại có điện áp hầu như không đổi. Người ta dùng để chạy các thiết bị không dây dẫn như loa, micro, thiết bị chụp ảnh v.v...

Trong pin nicad, anôt là cađimi kim loại còn catôt là niken (IV) oxit. Dung dịch điện giải là bazơ.

Phản ứng phóng điện trong pin như sau :

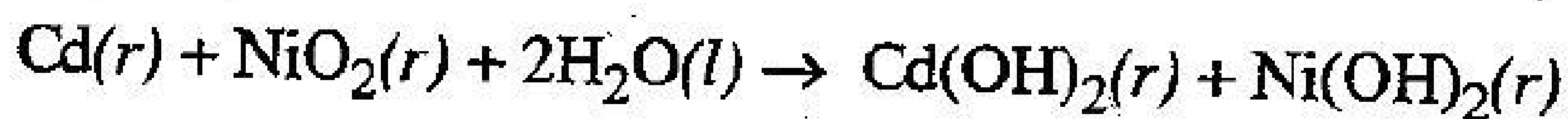


(anôt) $Cd(r) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Cd(OH)_2(r) + 2e$



(catôt) $NiO_2(r) + 2H_2O(l) + 2e \rightarrow Ni(OH)_2(r) + 2OH^{-}(aq)$

Phản ứng chung :



$$Cd(r) + NiO_2(r) + 2H_2O(l) \rightarrow Cd(OH)_2(r) + Ni(OH)_2(r)$$

Pin nicad có thể nạp lại bởi một nguồn điện ngoài và các phản ứng điện cực ngược lại với phản ứng phóng điện.

Các sản phẩm của phản ứng ở mỗi điện cực là chất rắn, dính chặt vào bề mặt của điện cực. Vì các phản ứng không sinh ra chất khí nên pin có thể gắn kín.

http://sachxua.thuvienso.info

Điện áp của pin nicad khoảng 1,4 von, hơi nhỏ hơn điện áp của pin Lơclăngsê.

3. Pin nhiên liệu

Các nguồn năng lượng phổ biến nhất của chúng ta là các nhiên liệu hóa thạch (than đá, dầu mỏ, khí tự nhiên). Ta thu năng lượng nhiệt bằng cách đốt nhiên liệu trong không khí.

Chẳng hạn :



$$C(r) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k) \qquad \Delta H = 22,5kJ$$

Muốn thu được điện năng thì nhiệt tỏa ra được dùng để sản xuất hơi nước rồi hơi nước ở áp suất cao mới chạy máy phát điện. Cách đó rất lãng phí. Hệ số tác dụng có ích chỉ vào khoảng 25% hay thấp hơn nữa.

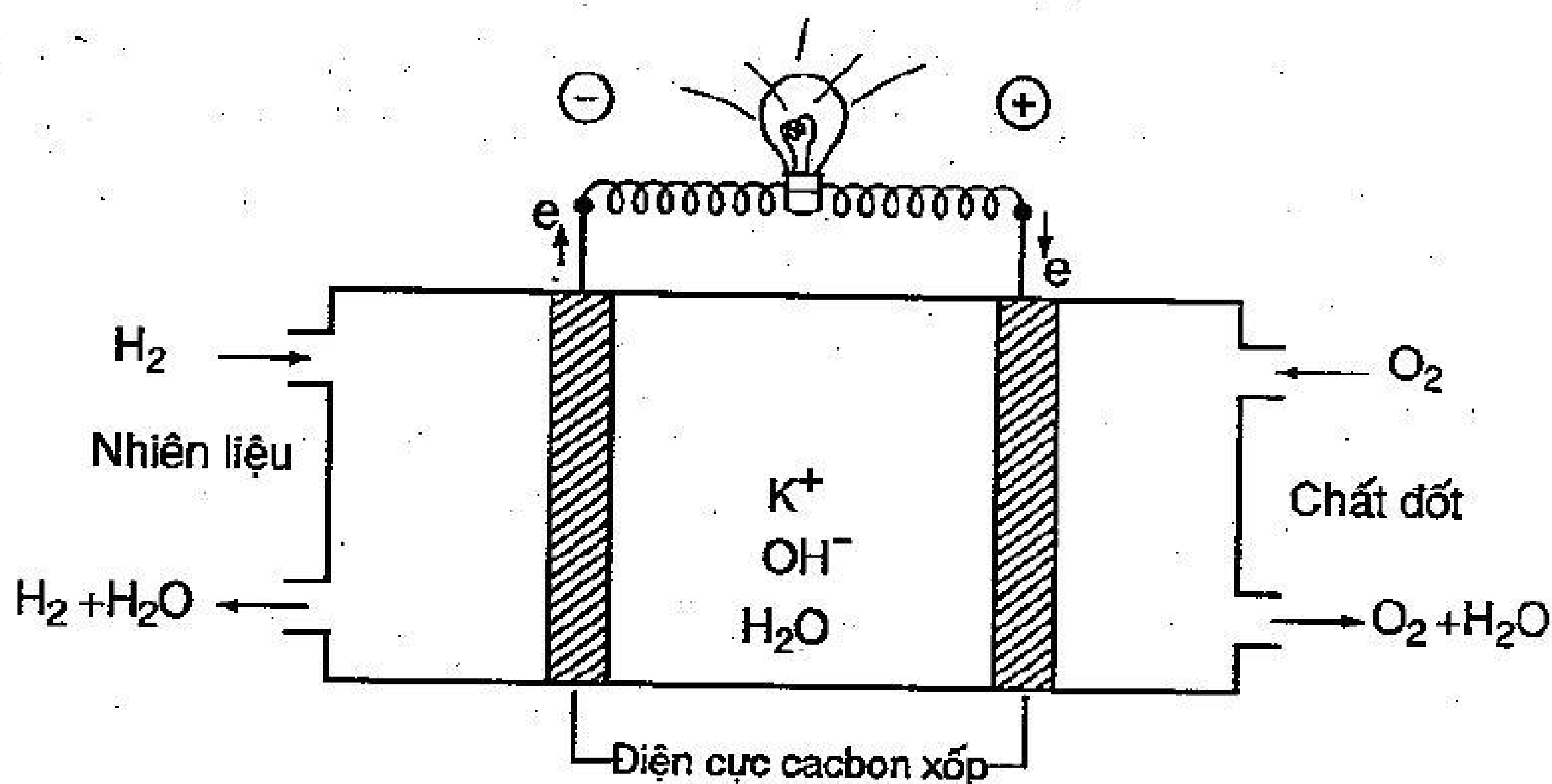
Ta biết rằng phản ứng oxi hóa - khử thực hiện có *khoảng cách* sẽ tạo ra dòng điện. Nếu phản ứng trên được thực hiện trong một pin điện mà nhiên liệu cacbon là anôt và oxi là catôt thì theo tính toán 99,75% năng lượng phát ra do đốt cháy C có thể được chuyển thành điện năng.

Pin nhiên liệu cho phép biến đổi trực tiếp phần lớn năng lượng hóa học giải phóng ra khi đốt cháy thành điện năng. Tuy nhiên, do những khó khăn về kĩ thuật nên cho đến nay mới có pin nhiên liệu hiđro - oxi là có ứng dụng thực tế. Nó được dùng trên các con tàu vũ trụ Apollo, Giemini, các tàu Con thoi... để bổ sung thêm nguồn năng lượng.

Pin nhiên liệu hiđro – oxi

Phản ứng trong pin chỉ đơn giản là sự oxi hóa hiđro bằng oxi để tạo nước. Đáng lẽ cho oxi và hiđro tác dụng trực tiếp với nhau và năng lượng được giải phóng dưới dạng nhiệt thì người ta sắp xếp theo cách sau đây để năng lượng sản ra dưới dạng điện.

http://sachxua.thuviensso.info

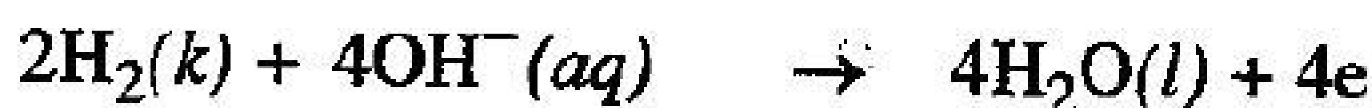


Hình 14-12. Sơ đồ pin nhiên liệu H_2/O_2

Một luồng khí H_2 được bơm vào trong anôt của pin làm bằng cacbon xốp có chứa một lượng nhỏ chất xúc tác như bột platin, bạc... Khí O_2 được bơm vào catôt cũng làm bằng cacbon xốp tẩm bột platin hay palađi làm xúc tác.

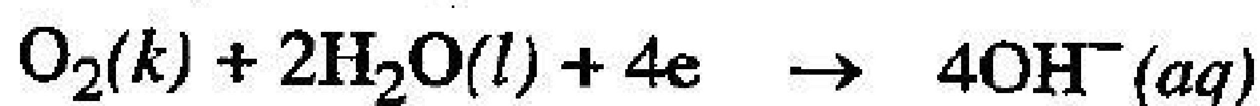
Vì pin chứa dung dịch KOH đặc làm chất điện li nên trong môi trường bazơ phản ứng xảy ra như sau :

Anôt (phản ứng oxi hóa)



$$2H_2(k) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4H_2O(l) + 4e$$

Catôt (phản ứng khử)



$$O_2(k) + 2H_2O(l) + 4e \rightarrow 4OH^-(aq)$$

Phản ứng chung :



$$2H_2(k) + O_2(k) \rightarrow 2H_2O(l)$$

http://sachxua.thuvienso.info

Trong quá trình phản ứng, có sự di chuyển electron trong mạch ngoài của pin từ cực âm đến cực dương, tạo ra dòng điện. Sự biến đổi năng lượng đạt tới hiệu suất từ 60 – 70% hiệu suất tính theo lí thuyết, gấp hai lần hiệu suất khi đốt khí hiđro. Sức điện động của pin là 0,9 von.

Khi pin nhiên liệu H_2/O_2 được dùng trên các con tàu Vũ Trụ, ở nhiệt độ cao nước bị bay hơi, theo dòng H_2 và O_2 ra ngoài. Ở đấy, người ta cho ngưng tụ thành nước nguyên chất để uống.

Ở Tokyo (Nhật Bản) người ta đã chế tạo một pin nhiên liệu H_2/O_2 có công suất tới 4,5 megawatt* (đúng hơn là một nhà máy phát điện). Ở đây chất điện giải không phải là KOH như trong pin dùng trên các con tàu Vũ Trụ mà là dung dịch axit photphoric.

Pin nhiên liệu là một pin thứ cấp nhưng về mặt thực tế không cần thiết thực hiện phản ứng ngược lại.

Hiện nay, giá thành của pin nhiên liệu còn quá cao nên chỉ những ngành công nghiệp mũi nhọn mới dùng. Người ta đang nghiên cứu dùng các nhiên liệu khác như metan, metanol... thay cho hiđro để hạ giá thành.

§5. HỢP KIM

Hợp kim là hỗn hợp của một kim loại cơ bản với một số kim loại khác hay với một vài phi kim. Hợp kim được điều chế bằng cách nung chảy các thành phần rồi để nguội. Ví dụ : đuyra là hợp kim của Al (gồm 94%Al, 4%Cu, còn lại là các nguyên tố Mn, Mg, Si) ; thép, gang là hợp kim của Fe (gồm Fe và C với hàm lượng C từ 0,2 đến 4%).

* 1 megawatt = 1 triệu watt.

http://sachxua.thuvienso.info

I. CẤU TẠO TINH THỂ CỦA HỢP KIM

Cũng như kim loại, hợp kim có cấu tạo tinh thể. Trong hợp kim có thể có ba loại tinh thể như sau :

1. Tinh thể kết tinh riêng rẽ

Một số kim loại tạo thành hỗn hợp đồng nhất khi nóng chảy nhưng khi hóa rắn thì lại kết tinh riêng rẽ. Hợp kim gồm những tinh thể của những kim loại trong hỗn hợp ban đầu. Chẳng hạn hợp kim Bi – Cd, hợp kim Sn – Pb, khi hóa rắn, hợp kim gồm những tinh thể Bi và những tinh thể Cd trộn lẫn vào nhau. Đối với hợp kim Sn, Pb cũng tương tự như vậy.

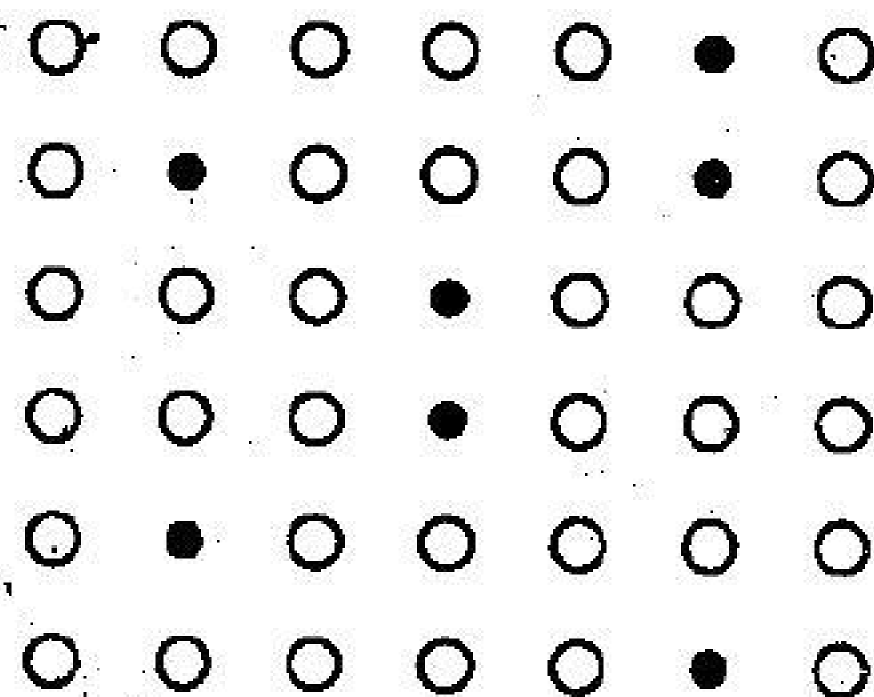
2. Tinh thể dung dịch rắn

Là một hỗn hợp đồng thể mà các nguyên tử thành phần được phân bố đồng đều như khi nóng chảy. Có hai kiểu dung dịch rắn :

a) *Dung dịch rắn kiểu thay thế*

Những kim loại có bán kính nguyên tử gần bằng nhau và mạng tinh thể cùng kiểu thì khi tạo thành dung dịch rắn, nguyên tử chất tan có thể chiếm vị trí (chiếm nút mạng lưới) của kim loại dung môi.

Ví dụ : Cu (1,24Å) với Ni (1,28Å) ; Ag (1,44 Å) và Au (1,44 Å) ; Al với Cu v.v... tạo thành dung dịch rắn kiểu thay thế.



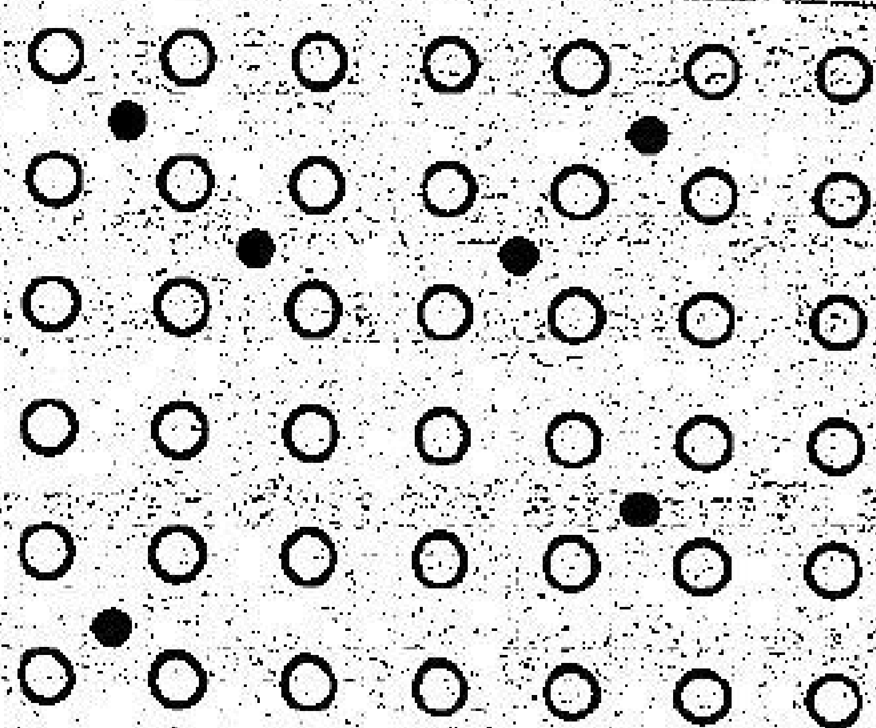
Hình 14-13.

b) *Dung dịch rắn kiểu xâm nhập*

Nguyên tử kim loại hay phi kim là chất tan có bán kính nhỏ có thể xâm nhập vào lỗ trống của mạng tinh thể của kim loại dung môi.

http://sachxua.thuvienso.info

Ví dụ : Cacbon có bán kính nguyên tử là 0,77 Å có thể xâm nhập vào mạng tinh thể của sắt có bán kính nguyên tử là 1,27 Å tạo thành hợp kim thép cacbon.



Hình 14-14.

3. Tinh thể kiểu hợp chất hóa học

Một số kim loại hoặc kim loại và phi kim có khả năng tương tác với nhau tạo thành hợp chất hóa học. Đó là tinh thể hợp chất hóa học có liên kết cộng hóa trị như $MgZn_2$, Cu_3Al, Cu_3Au, Mg_4Ca_3, Fe_3C...

Việc phân loại tinh thể hợp kim như trên chỉ là tương đối. Thường trong tinh thể hợp kim có cả hai hay ba loại tinh thể nêu trên cho nên cấu trúc tinh thể của hợp kim có thể đơn giản nhưng cũng có thể rất phức tạp.

II. LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ HỢP KIM

Tùy theo cấu tạo tinh thể của hợp kim mà có các kiểu liên kết khác nhau.

– Trong các hợp kim trong đó kim loại kết tinh riêng rẽ và tạo thành dung dịch rắn thì liên kết chủ yếu là liên kết kim loại.

– Trong các hợp kim là hợp chất hóa học thì kiểu liên kết chủ yếu là liên kết cộng hóa trị. Tuy vậy, trong trường hợp này thường có sự trộn lẫn cả hợp chất hóa học và kim loại thành phần nên vẫn có cả liên kết kim loại.

http://sachxua.thuvienso.info

III. TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM – ỨNG DỤNG

1. Trong đa số tinh thể hợp kim có liên kết kim loại do đó hợp kim có những tính chất chung như ánh kim, dẫn điện, dẫn nhiệt...

Tuy nhiên, do những nguyên tử kim loại thành phần có bán kính khác nhau làm biến dạng mạng lưới tinh thể, cản trở sự di chuyển tự do của các electron nên hợp kim dẫn điện và dẫn nhiệt kém hơn kim loại nguyên chất. Vì vậy, người ta dùng đồng nguyên chất làm dây dẫn điện chứ không dùng hợp kim đồng...

2. Độ cứng của hợp kim thường lớn hơn độ cứng của kim loại thành phần và độ dẻo thì kém hơn.

Ví dụ : Hợp kim Au – Cu (pha từ 8 – 12% Cu) cứng hơn vàng dùng đúc tiền, làm đồ trang sức, ngòi bút máy... Hợp kim Pb – Sb (Pb (80%) – Sb (20%)) cứng hơn Pb nhiều, được dùng để đúc chữ in.

3. Nhiệt độ nóng chảy của hợp kim tùy thuộc vào thành phần và cấu tạo của tinh thể hợp kim.

a) *Đối với dung dịch rắn*

Nhiệt độ nóng chảy (T_{nc}) của hợp kim nằm trong khoảng giữa nhiệt độ nóng chảy của các kim loại thành phần.

Ví dụ :	Ag	Au	Au (70%) – Ag (30%)
T_{nc}	960°C	1064°C	1050°C
	Ni	Cu	Ni (80%) – Cu (20%)
T_{nc}	1445°C	1023°C	1370°C

b) *Đối với tinh thể kết tinh riêng rẽ*

Thường có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của các đơn chất thành phần :

http://sachxua.thuvienso.info

Ví dụ :	Bi	Cd	Bi (60%) – Cd (40%)
T_{nc}	271°C	321°C	140°C

– Bình thường Na và K ở thể rắn nhưng hợp kim Na – K lại ở thể lỏng.

– Gang và thép là hợp kim Fe – C có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của sắt nguyên chất.

c) *Đối với tinh thể hợp chất*

Tùy theo bản chất của các đơn chất tạo thành và thành phần của hợp kim mà nhiệt độ nóng chảy có thể thấp hơn hoặc cao hơn nhiệt độ nóng chảy của kim loại thành phần.

Ví dụ :	Cu	Mg	Cu_2Mg	$CuMg_2$
T_{nc}	1083°C	657°C	787°C	570°C
				(thấp hơn T_{nc} của kim loại tạo thành)

	Sb	Mg	Mg_3Sb_2
T_{nc}	631°C	657°C	1228°C
			(cao hơn T_{nc} của các kim loại tạo thành)

Ngoài những điều vừa trình bày trên, hợp kim còn có những tính chất mới mà các kim loại riêng lẻ không có : có những hợp kim trơ đối với axit, bazơ và các hóa chất khác dùng trong các máy sản xuất hóa chất. Có những hợp kim chịu nhiệt cao, chịu ma sát mạnh dùng làm ống xả trong động cơ phản lực. Có những hợp kim vừa nhẹ vừa bền vừa chịu nhiệt cao dùng chế tạo tên lửa, tàu Vũ Trụ... Vì vậy, trên thực tế hợp kim được sử dụng rộng rãi hơn kim loại nguyên chất.

http://sachxua.thuvienso.info

Sở dĩ có những thay đổi tính chất như vậy là do có sự thay đổi cấu trúc tinh thể và sự thay đổi liên kết hóa học khi tạo thành hợp kim.

Việc nghiên cứu chế tạo ra những hợp kim mới đáp ứng được yêu cầu kĩ thuật cao là một vấn đề rất quan trọng.

Về điều chế, tính chất và công dụng của các hợp kim quan trọng sẽ được đề cập đến trong các chương kim loại.

§6. ĂN MÒN KIM LOẠI VÀ CHỐNG ĂN MÒN

Ăn mòn kim loại là sự hủy hoại kim loại và hợp kim dưới tác dụng của môi trường xung quanh. Đó là một quá trình hóa học hay quá trình điện hóa trong đó kim loại bị oxi hóa thành ion của nó.

Việc chống ăn mòn kim loại là một vấn đề cấp bách cả về mặt kinh tế cũng như công nghệ. Hiện nay khoảng 25% lượng thép sản xuất ra hàng năm được dùng để thay thế cho những thiết bị bằng sắt thép bị han rỉ. Trên quy mô toàn cầu thì cứ mỗi giây qua đi, khoảng hai tấn thép đã biến thành rỉ !

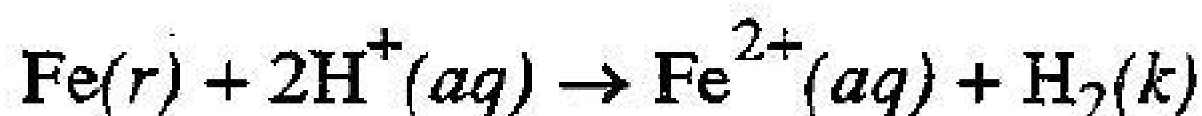
I. CÁC DẠNG ĂN MÒN KIM LOẠI

Tùy theo cơ chế của sự ăn mòn, người ta chia ra làm hai dạng : ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa.

1. Ăn mòn hóa học

Dạng ăn mòn hóa học xảy ra khi kim loại được đặt trong môi trường khí hay trong chất lỏng có tác dụng ăn mòn trực tiếp kim loại.

Ví dụ sắt bị ăn mòn bởi axit :



$$Fe(r) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(k)$$

http://sachxua.thuvienso.info

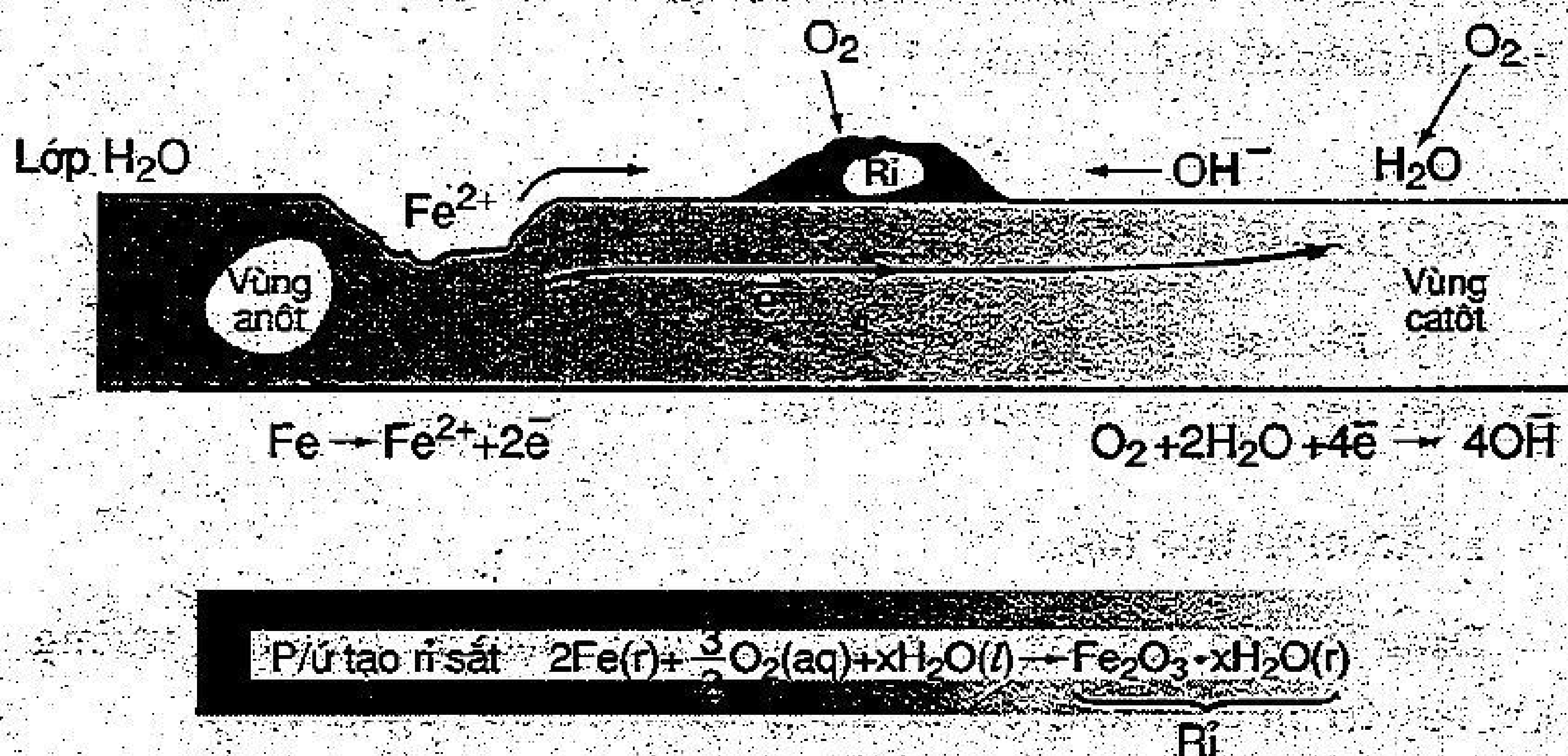
Bầu khí quyển ở các khu công nghiệp chứa một lượng đáng kể axit do đốt nhiên liệu như than đá, dầu mỏ, khí tự nhiên có chứa tạp chất chủ yếu là lưu huỳnh sinh ra. Chẳng hạn thành phố London nước Anh bị ô nhiễm tới mức hàng năm từ khí quyển rơi xuống một lượng axit tương đương với 750.000 tấn axit sunfuric ! (Số liệu trước năm 1950).

Một ví dụ khác : Các đồ dùng bằng đồng thường bị phủ một lớp rỉ xanh do bị oxi và khí cacbonic trong khí quyển ăn mòn. Rỉ xanh là một chất gồm đồng (II) hiđroxit và đồng (II) cacbonat.

2. Ăn mòn điện hóa

Sự ăn mòn điện hóa xảy ra khi có sự tạo thành các pin điện trong kim loại.

a) *Sự tạo thành rỉ sắt*

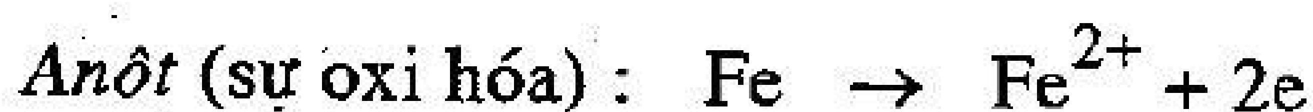


Hình 14-15. Sự tạo thành rỉ sắt

http://sachxua.thuvienso.info

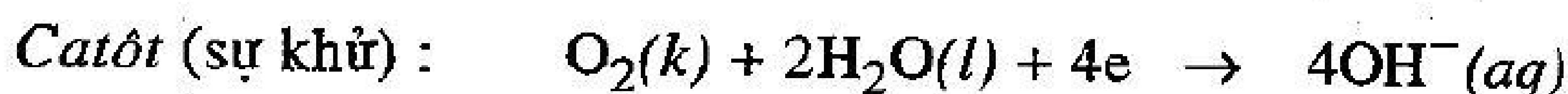
Trong không khí ẩm, trên bề mặt của sắt thép luôn có một lớp nước rất mỏng đã hòa tan O_2 và khí CO_2 trong khí quyển tạo thành một dung dịch chất điện li. Sắt và các tạp chất (chủ yếu là cacbon) cùng tiếp xúc với dung dịch đó tạo nên vô số pin rất nhỏ mà sắt là anôt và cacbon là catôt.

Tại vùng anôt, sắt bị oxi hóa thành ion Fe^{2+}.



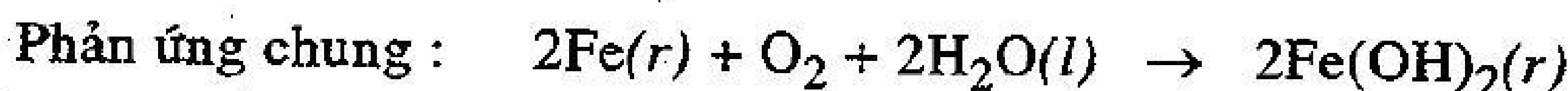
Anôt (sự oxi hóa) : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

Các electron được giải phóng chuyển dịch đến vùng catôt. Ở đây, O_2 hòa tan trong nước bị khử thành ion hiđroxit.



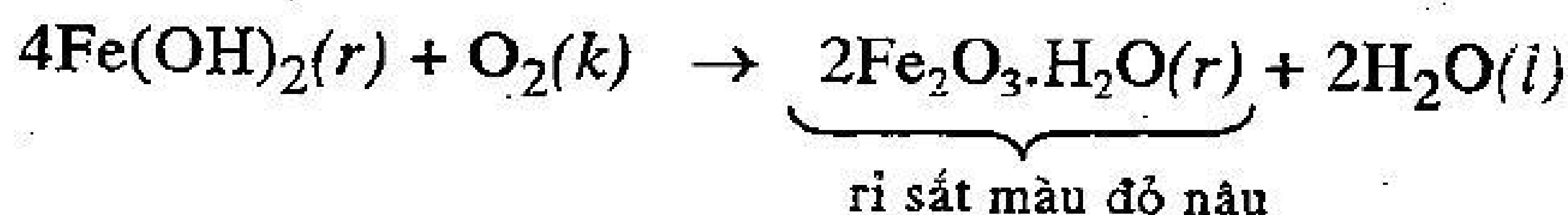
Catôt (sự khử) : $O_2(k) + 2H_2O(l) + 4e \rightarrow 4OH^-(aq)$

Các ion Fe^{2+} di chuyển từ vùng anôt qua dung dịch điện li đến vùng catôt. Ở đó nó kết hợp với ion OH^- để tạo thành sắt (II) hiđroxit.



Phản ứng chung : $2Fe(r) + O_2 + 2H_2O(l) \rightarrow 2Fe(OH)_2(r)$

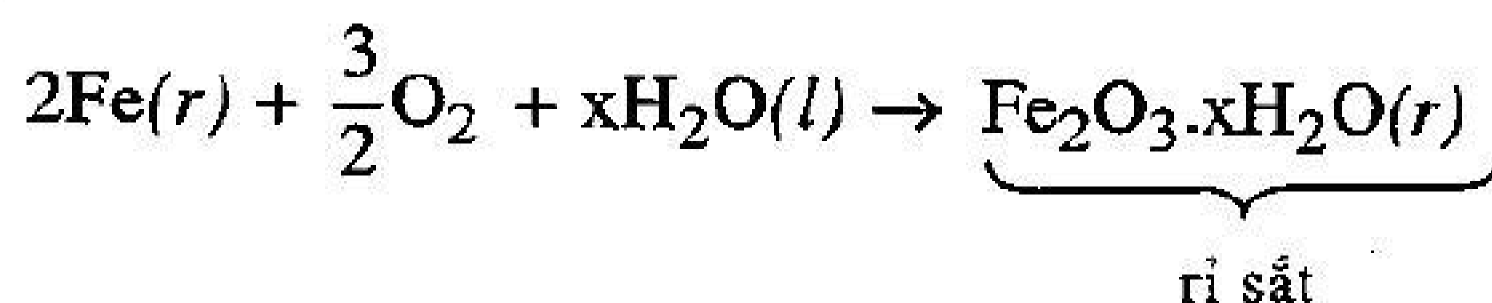
Sắt (II) hiđroxit lại tiếp tục bị oxi hóa thành sắt (III)



$$4Fe(OH)_2(r) + O_2(k) \rightarrow \underbrace{2Fe_2O_3.H_2O(r)}_{\text{rỉ sắt màu đỏ nâu}} + 2H_2O(l)$$

Thật ra, rỉ sắt là hợp chất hiđrat của sắt (III) oxit và hiđroxit có thành phần nước không xác định mà phụ thuộc vào môi trường tạo ra nó. Chẳng hạn, rỉ sắt ở khu công nghiệp khác ở nông thôn.

Phản ứng tạo rỉ sắt có thể viết như sau :



$$2Fe(r) + \frac{3}{2}O_2 + xH_2O(l) \rightarrow \underbrace{Fe_2O_3.xH_2O(r)}_{\text{rỉ sắt}}$$

http://sachxua.thuvienso.info

Ở trên, ta lấy sự ăn mòn sắt làm ví dụ. Sự ăn mòn các kim loại khác cũng xảy ra tương tự.

b) *Các yếu tố ảnh hưởng đến sự ăn mòn điện hóa*

Qua ví dụ về sự ăn mòn sắt ta thấy oxi (trong không khí) và nước (không khí ẩm) là những tác nhân không thể thiếu gây nên sự ăn mòn kim loại.

Ngoài ra còn có những yếu tố khác ảnh hưởng to lớn đến tốc độ ăn mòn. Đó là :

– Các tạp chất trong kim loại như cacbon, các kim loại kém hoạt động, các oxit, các muối sunfua... làm tăng sự ăn mòn. Các kim loại nguyên chất ít bị rỉ hơn các kim loại chứa tạp chất.

– Sự có mặt các chất điện li đặc biệt là nước biển, môi trường có các khí SO_2, NO_2 v.v...

– Sự gia công kim loại.

Người ta đã biết rằng, trong thanh kim loại, nơi nào chịu một sức căng (chẳng hạn chịu dập, uốn cong...) thì ở đấy các nguyên tử kim loại "hoạt động" hơn và hình thành vùng anôt, ở đó kim loại bị ăn mòn trước.

Thí nghiệm.

Lấy hai đinh sắt (một đinh thẳng, một đinh uốn cong) đặt trong thạch rong biển (aga) chứa chất chỉ thị phenolphtalein và kali ferixianua [$K_3[Fe(CN)_6]$].

Khi đinh bị rỉ, hai đầu đinh và nơi uốn cong là vùng anôt, sắt bị oxi hóa, ion Fe^{2+} được tạo thành phản ứng với ion ferixianua thành hợp chất sắt (II) ferixianua ($Fe_3[Fe(CN)_6]_2$) có màu xanh Pruss đặc trưng. Thân đinh là catôt, ở đó oxi và nước bị khử thành ion OH^- làm đổi màu phenolphtalein thành đỏ.

http://sachxua.thuvienso.info

II. CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI

Việc chống ăn mòn kim loại có tầm quan trọng đặc biệt. Từ khi biết được cơ chế của sự tạo thành rỉ, người ta đã có nhiều biện pháp chống ăn mòn. Tùy theo từng trường hợp, người ta có thể áp dụng những phương pháp chính sau đây để bảo vệ kim loại.

– Phương pháp điện hóa.

– Phương pháp phủ.

– Phương pháp biến đổi hóa học lớp bề mặt.

1. Bảo vệ bằng phương pháp điện hóa

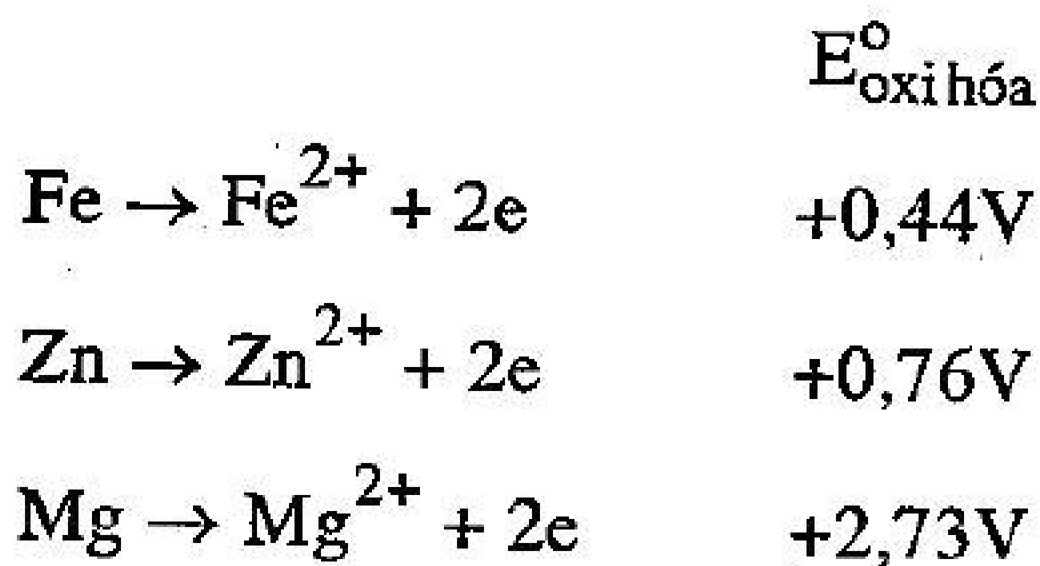
Vì ăn mòn kim loại là một quá trình oxi hóa cho nên chỉ xảy ra ở anôt. Một kim loại là catôt (khi nối với một kim loại khác hoạt động hơn) không thể bị ăn mòn.

Nguyên tắc này được dùng để bảo vệ kim loại.

Ví dụ :

– Để chống lại sự ăn mòn vỏ tàu bằng thép ngâm trong nước biển, người ta gắn những tấm kẽm hoặc magie ở nhiều chỗ trên thân tàu.

Ta biết : $E^o_{oxi\,hóa}$



$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	+0,44V
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	+0,76V
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	+2,73V

Vì vậy, trong các pin Fe – Zn hoặc Fe – Mg được tạo thành, Fe (vỏ tàu) luôn đóng vai trò là catôt, không bị ăn mòn còn Zn và Mg là anôt bị ăn mòn thay cho thép. Người ta chọn những thời điểm thích hợp để thường xuyên thay thế những thanh Zn và Mg luôn bị ăn mòn.

http://sachxua.thuvienso.info

– Người ta cũng gắn những thanh Zn hoặc Mg vào các ống dẫn bằng thép chôn dưới mặt đất hoặc vào những dầm cầu thép để chống ăn mòn.

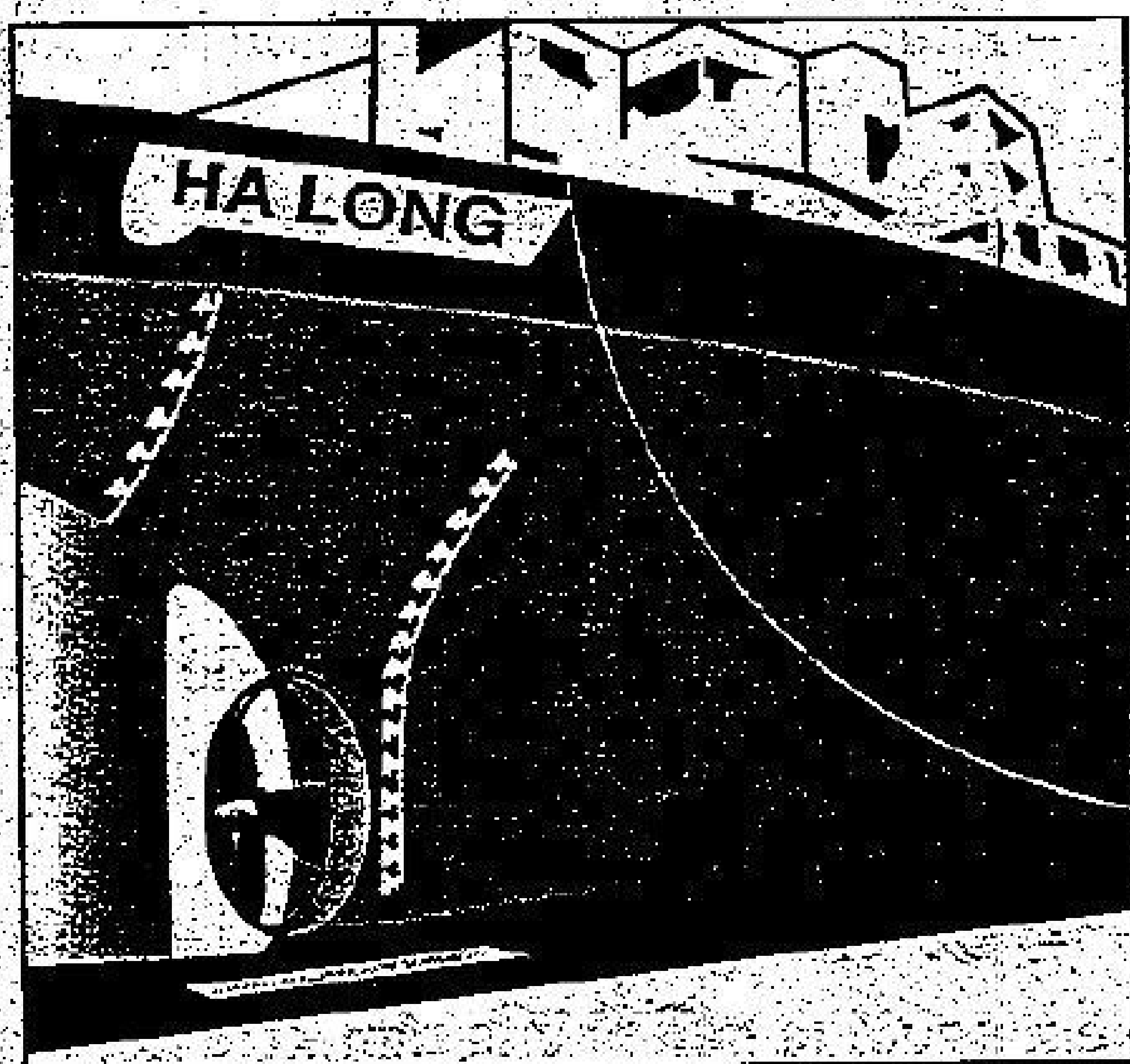
2. Bảo vệ bằng phương pháp phủ

Như phần trên đã thấy : kim loại được bảo vệ bằng phương pháp điện hóa vẫn tiếp xúc với môi trường còn phương pháp phủ nhằm cách li kim loại với môi trường.

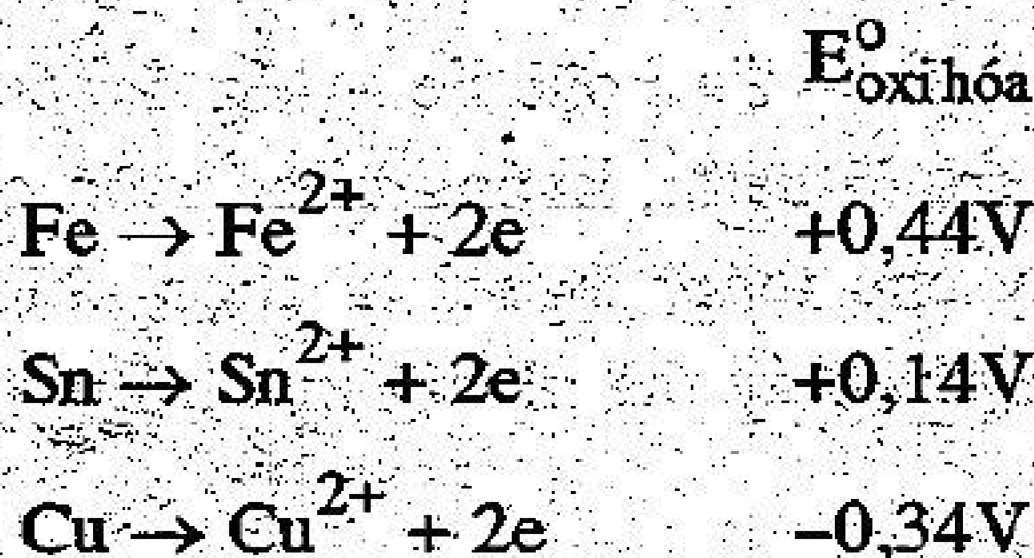
a) *Phủ kim loại cần bảo vệ bằng các kim loại khác không bị rỉ* như Au, Ag, Cu, Sn, Ni, Zn ...

Chẳng hạn, vỏ đồng hồ mạ vàng, sắt tây là thép lá tráng thiếc, tôn là thép lá tráng kẽm ...

Tuy nhiên, cần chú ý rằng nếu kim loại là chất phủ hoạt động kém kim loại được bảo vệ (ví dụ Fe) thì khi lớp bảo vệ bị rạn nứt, chính sắt đóng vai trò là anôt sẽ bị ăn mòn.



Hình 14-16. Các vạch nhỏ màu trắng gắn dọc theo vỏ tàu bằng thép (chủ yếu là sắt) là những khối titan. Khi tàu ngâm vào nước biển, titan sẽ đóng vai trò là anôt và vỏ tàu là catôt trong pin. Anôt bị ăn mòn bảo vệ cho vỏ tàu.



	$E^o_{oxi hóa}$
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	+0,44V
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e$	+0,14V
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	–0,34V

http://sachxua.thuvienso.info

b) *Phủ bằng các hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ* như men, dầu, mỡ, các chất cao phân tử...

3. Bảo vệ bằng phương pháp biến đổi hóa học lớp bề mặt

Ví dụ :

– *Photphat hóa* bề mặt của vỏ xe ôtô... bằng cách nhúng vào dung dịch photphat sắt, kẽm hay mangan. Kết quả là sẽ có một lớp photphat hỗn tạp bền chắc bảo vệ (dày từ $1 - 50 \times 10^{-6}$m).

– Sắt được *thụ động hóa* bằng các chất oxi hóa mạnh như ion cromat CrO_4^- hay ion pemanganat MnO_4^-. Kết quả là tạo ra một lớp oxit bền vững bảo vệ sắt.

§7. ĐIỀU CHẾ KIM LOẠI

Chỉ có một số rất ít kim loại tồn tại trong thiên nhiên ở dạng tự do như vàng, platin, hiếm hơn là bạc, đồng, thủy ngân ; còn đa số kim loại tồn tại ở dạng hợp chất. Những hợp chất tự nhiên có thể dùng để điều chế kim loại trong công nghiệp được gọi là quặng.

Luyện kim là một ngành kĩ nghệ khai thác kim loại từ quặng và sản xuất kim loại cung cấp cho thị trường. Các quặng thường được dùng là quặng oxit, sunfua, cacbonat do tính ít tan và số lượng phong phú.

Trước khi chế biến quặng thành kim loại, thường phải xử lí quặng.

I. XỬ LÍ QUẶNG

1. Làm giàu quặng

Đối với một số quặng quá nghèo kim loại, người ta phải làm giàu nó bằng cách tách bản quặng ra khỏi quặng để được quặng tinh giàu

http://sachxua.thuvienso.info

kim loại hơn. Chẳng hạn, quặng đồng thường chứa từ 1 – 2% Cu, phải làm giàu tới 20 – 35% Cu ; quặng thiếc chứa 1% Sn, phải làm giàu tới 40 – 70% Sn, v.v...

Có hai phương pháp thông thường để tinh chế quặng :

a) *Phương pháp trọng lực*

Dựa vào tỉ khối khác nhau của quặng tinh và bẩn quặng. Chẳng hạn, các quặng sunfua có tỉ khối lớn hơn các tạp chất. Người ta cho quặng thô đã được nghiền nhỏ vào máy li tâm. Lực li tâm làm cho các hạt nặng hơn (quặng tinh có hàm lượng kim loại cao hơn) văng vào thành máy còn các hạt nhẹ hơn chuyển vào tâm.

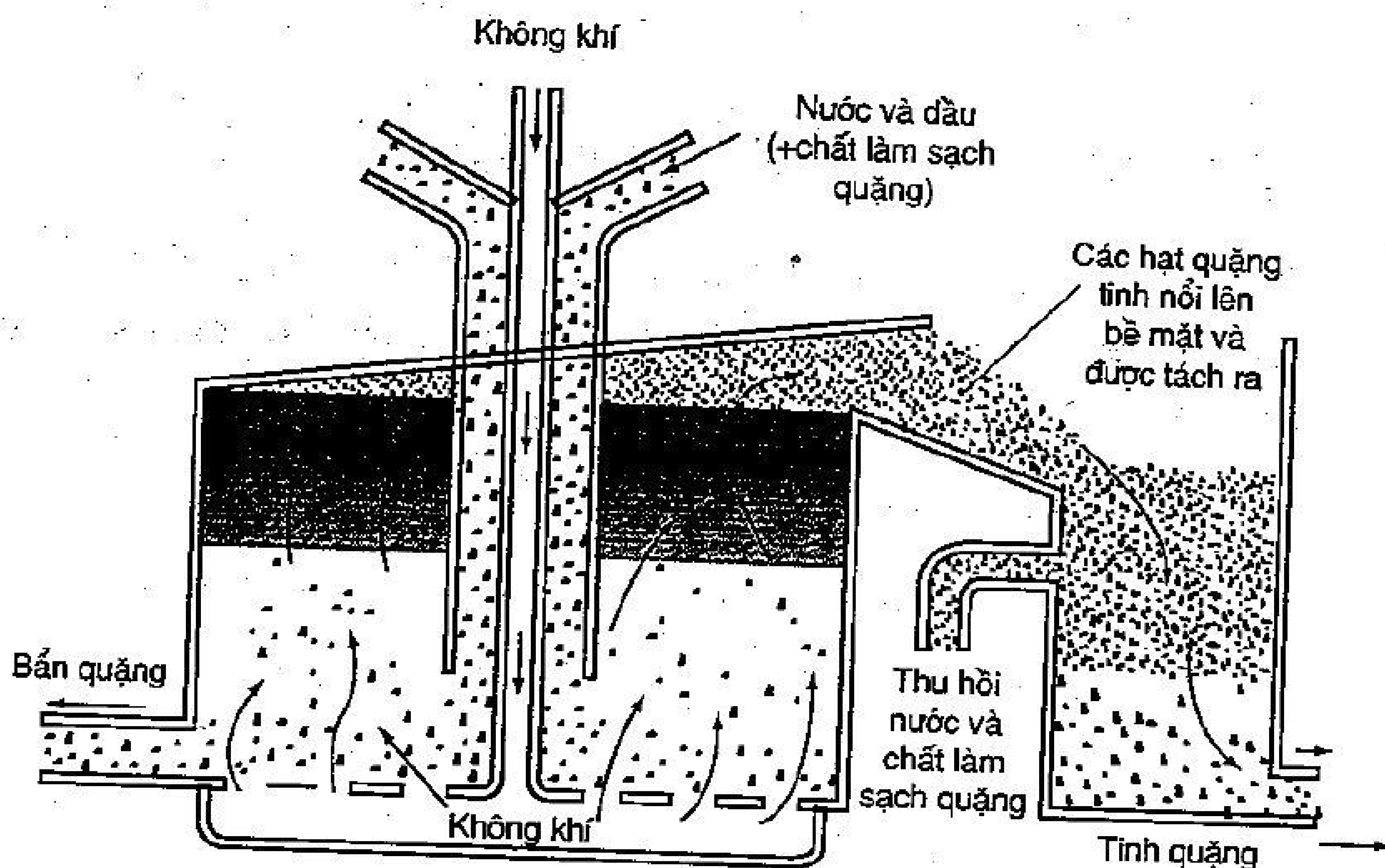
Người ta cũng dùng phương pháp trọng lực để tách vàng ra khỏi cát trong nước.

b) *Phương pháp nổi*

Dựa vào khả năng thấm nước và thấm dầu khác nhau của quặng tinh và tạp chất.

Chẳng hạn, các hạt quặng sunfua, cacbonat, silicat không bị thấm nước và dễ dàng bị bao bọc bởi một lớp dầu trên bề mặt (xem hình 14-17). Khi thổi không khí vào một huyền phù gồm nước và dầu thông chẳng hạn, những bong bóng không khí trên lớp dầu làm cho các hạt quặng tinh nổi lên bề mặt còn bẩn quặng chìm xuống đáy và bị loại ra.

http://sachxua.thuvienso.info

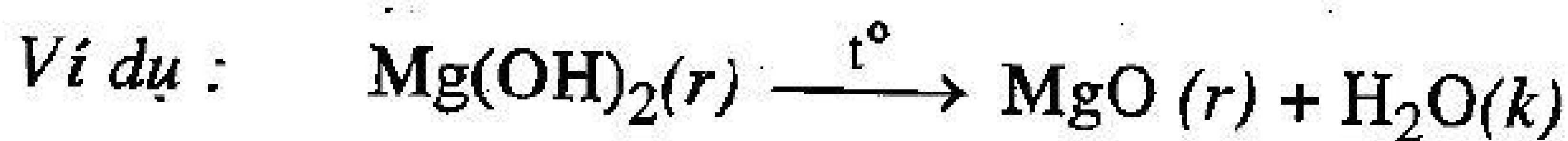


Hình 14-17. Làm giàu quặng bằng phương pháp nổi

2. Xử lí quặng bằng các biến đổi hóa học

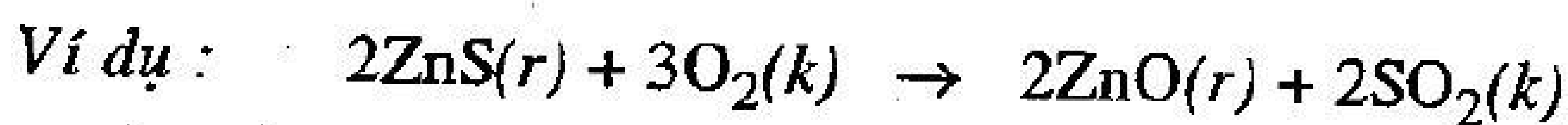
Một số quặng cần được biến đổi sang dạng hợp chất dễ bị khử.

– Các quặng cacbonat và hiđroxit được đốt nóng để chuyển thành oxit.



Ví dụ : $Mg(OH)_2(r) \xrightarrow{t^o} MgO\ (r) + H_2O(k)$

– Một số quặng sunfua được nướng nghĩa là đốt nóng dưới nhiệt độ nóng chảy trong không khí.



Ví dụ : $2ZnS(r) + 3O_2(k) \rightarrow 2ZnO(r) + 2SO_2(k)$

Cần lưu ý rằng việc nướng quặng sunfua gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng vì để bay vào khí quyển một lượng lớn khí SO_2. Ngày

http://sachxua.thuvienso.info

nay, ở nhiều nước trên thế giới SO_2 được thu hồi làm nguyên liệu điều chế axit sunfuric.

II. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ KIM LOẠI

Trong các hợp chất, kim loại tồn tại dưới dạng ion dương M^{n+}. Muốn chuyển hóa các ion này thành kim loại phải thực hiện sự khử các ion đó :



$$M^{n+} + ne \rightarrow M$$

Nguồn gốc của thuật ngữ "khử" (hay "hoàn nguyên") có nghĩa là phản ứng chuyển hóa một oxit thành kim loại.

Tùy theo hoạt động hóa học của các kim loại, người ta dùng những phương pháp điều chế khác nhau mà phổ biến là phương pháp nhiệt luyện và phương pháp điện phân.

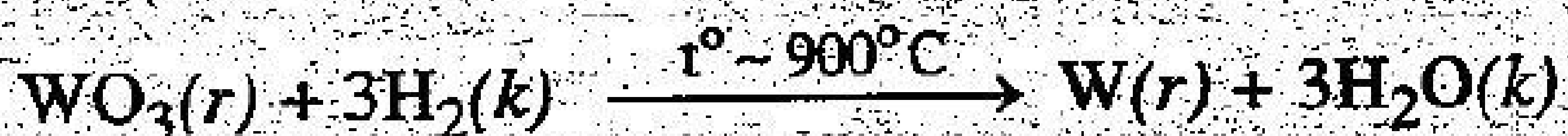
A. Phương pháp nhiệt luyện

Như ta đã biết, oxi chiếm khoảng 50% khối lượng của vỏ Trái Đất (bao gồm đất, nước và không khí) ; Nó lại là nguyên tố có tính phi kim mạnh (chỉ sau có flo) nên không lấy làm lạ là nhiều kim loại tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng oxit. Nếu kim loại tồn tại dưới dạng sunfua, cacbonat thì cũng dễ chuyển thành oxit.

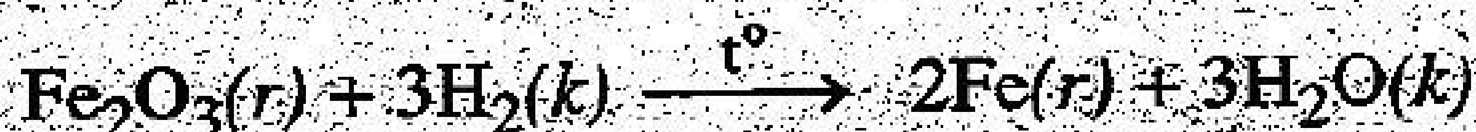
Như vậy, vấn đề cơ bản trong luyện kim là khử quặng oxit của chúng bằng các chất khử hóa học thích hợp ở nhiệt độ cao.

– *Trong phòng thí nghiệm.* Chất khử thường dùng là H_2.

Ví dụ :



$$WO_3(r) + 3H_2(k) \xrightarrow{t^o \sim 900^oC} W(r) + 3H_2O(k)$$



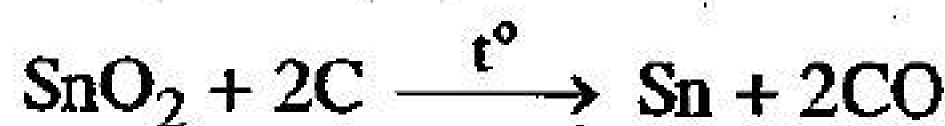
$$Fe_2O_3(r) + 3H_2(k) \xrightarrow{t^o} 2Fe(r) + 3H_2O(k)$$

http://sachxua.thuvienso.info

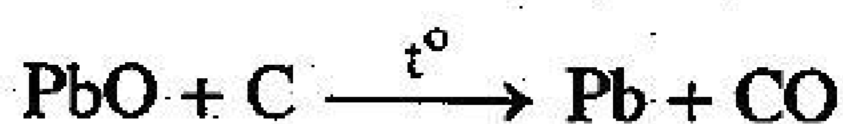
Vì H_2 và H_2O là những chất dễ bay hơi nên độ tinh khiết của các sản phẩm phản ứng chỉ phụ thuộc vào độ tinh khiết của oxit được dùng.

– *Trong công nghiệp*, chất khử quan trọng nhất là cacbon (chế biến thành than cốc) vì than có sẵn, rẻ tiền.

Ví dụ :



$$SnO_2 + 2C \xrightarrow{t^o} Sn + 2CO$$



$$PbO + C \xrightarrow{t^o} Pb + CO$$

Nhưng tại sao lại có thể dùng H_2 và C để khử oxit kim loại hay nói khác đi, tại sao H_2 và C lại có thể đẩy được nhiều kim loại ra khỏi oxit của chúng ?

1. Sự phụ thuộc của năng lượng tự do vào nhiệt độ (ΔG^o – T). Giản đồ Ellingham

Đối với phản ứng khử quặng cũng như mọi phản ứng khác, tiêu chuẩn xác định khả năng phản ứng là sự biến đổi năng lượng tự do của hệ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG có giá trị càng âm, phản ứng càng có nhiều khả năng xảy ra và ΔG của phản ứng tạo thành hợp chất có giá trị càng âm thì hợp chất càng bền.

Người ta thường dùng giá trị của năng lượng tự do chuẩn ΔG^o vì nó liên hệ với hằng số cân bằng K bởi hệ thức :

$$\Delta G^o = -RTlnK^*$$

* Xem Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học lớp 10, T.1, trang 203.

http://sachxua.thuvienso.info

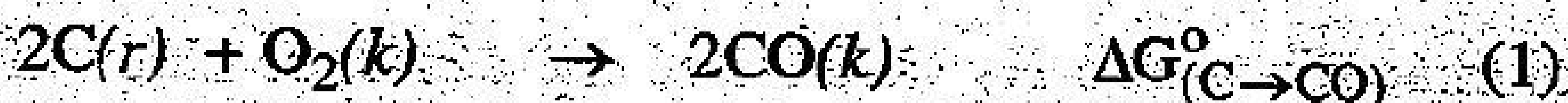
Giá trị âm của ΔG^o ứng với K > 1. Dựa vào giá trị của K người ta có thể đánh giá được mức độ diễn biến của phản ứng.

ΔG^o của một phản ứng phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ nếu ΔS^o của phản ứng thay đổi đáng kể.

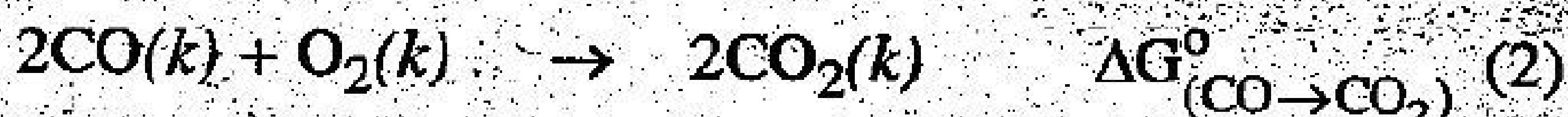
Giản đồ Ellingham cho biết sự biến đổi ΔG^o theo nhiệt độ của các phản ứng tạo thành oxit kim loại, nước và oxit của cacbon.

2. Giới thiệu giản đồ Ellingham

Trên giản đồ Ellingham có các đường biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của năng lượng tự do ΔG^o của các phản ứng sau :



$$2C(r) + O_2(k) \rightarrow 2CO(k) \quad \Delta G^o_{(C\rightarrow CO)} \quad (1)$$



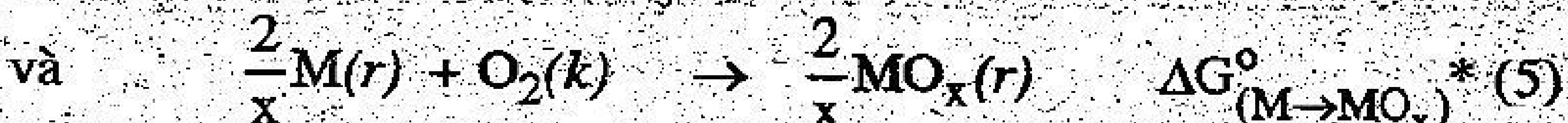
$$2CO(k) + O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k) \quad \Delta G^o_{(CO\rightarrow CO_2)} \quad (2)$$



$$C(r) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k) \quad \Delta G^o_{(C\rightarrow CO_2)} \quad (3)$$



$$2H_2(k) + O_2(k) \rightarrow 2H_2O(k) \quad \Delta G^o_{(H_2\rightarrow H_2O)} \quad (4)$$



và $$\frac{2}{x}M(r) + O_2(k) \rightarrow \frac{2}{x}MO_x(r) \quad \Delta G^o_{(M\rightarrow MO_x)}{}^* \quad (5)$$

M là kí hiệu chung của các kim loại.

Tất cả các phản ứng đều viết đối với một mol O_2.

Nhận xét.

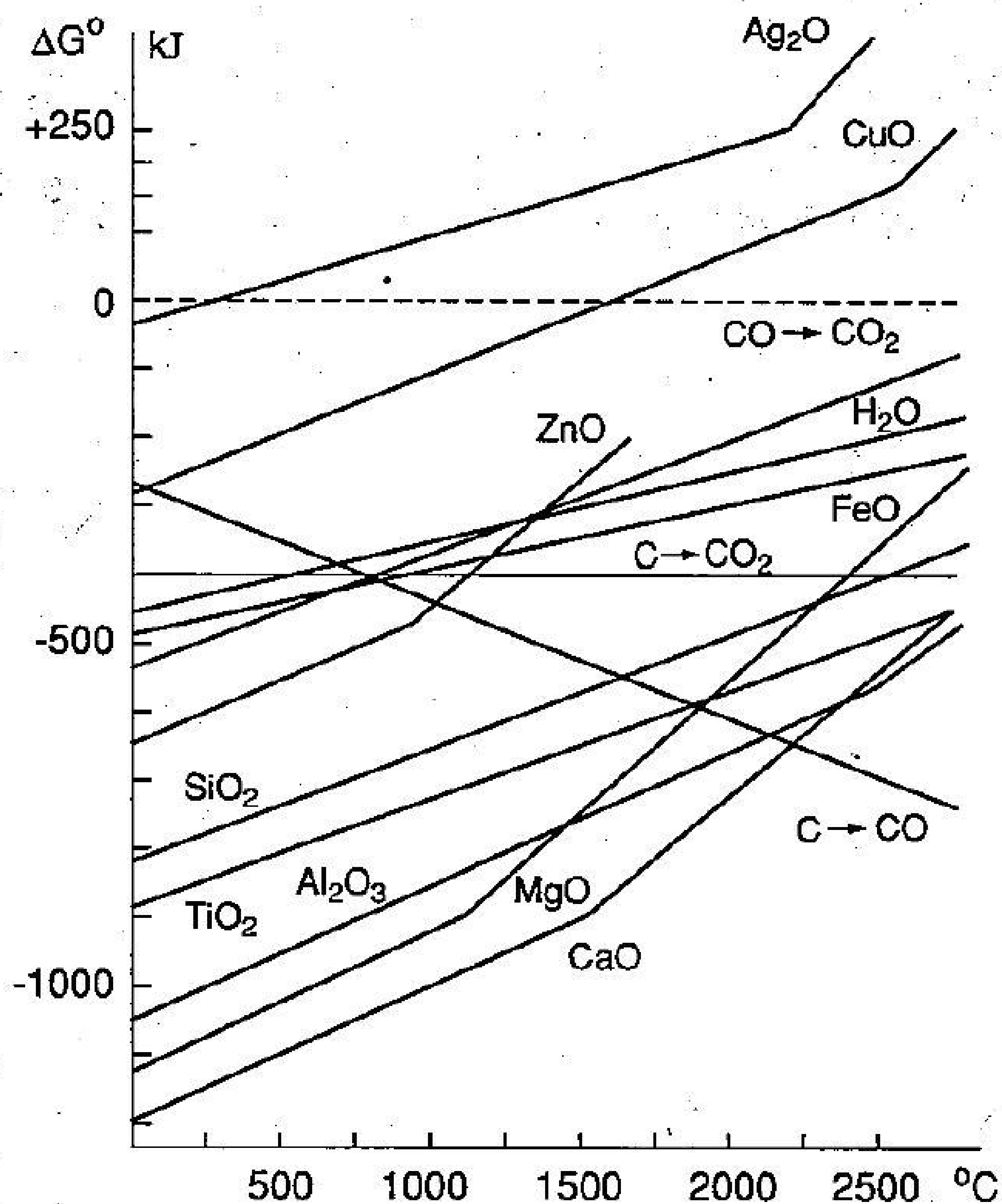
a) *Đường biểu diễn đi lên*

Đối với các trường hợp sau :

– phản ứng tạo thành oxit kim loại (phản ứng 5)

* Để đơn giản $\Delta G^o_{(M\rightarrow MO_x)}$ viết tắt là $\Delta G^o_{(M)}$

http://sachxua.thuvienso.info



Hình 14-18. Giản đồ Ellingham (ΔG° – T)

– phản ứng oxi hóa $CO \rightarrow CO_2$ (phản ứng 2)

– phản ứng oxi hóa $H_2 \rightarrow H_2O$ (phản ứng 4)

có sự giảm số mol khí nên entropi của phản ứng giảm, $\Delta S^o < 0$.

Theo phương trình

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

http://sachxua.thuvienso.info

vì $\Delta S^o < 0 \rightarrow -T\Delta S^o > 0$ cho nên khi T tăng thì ΔG^o cũng tăng, đường biểu diễn $\Delta G^o - T$ đi lên, vì vậy *nhiệt độ càng tăng, các oxit đó càng kém bền, càng dễ bị khử.*

b) *Đường biểu diễn đi xuống*

Trong phản ứng tạo thành CO từ các đơn chất (phản ứng 1) có sự tăng số mol khí, entropi của phản ứng tăng ($\Delta S^o > 0$).

Như vậy khi nhiệt độ T tăng, ΔG^o giảm, đường biểu diễn đi xuống vì vậy ở *nhiệt độ càng cao, khả năng khử của cacbon càng mạnh.*

c) *Đường biểu diễn nằm ngang*

Trong phản ứng tạo thành CO_2 từ các đơn chất (phản ứng 3), không có sự thay đổi số mol khí, ΔG^o thay đổi không đáng kể, ΔS^o hầu như không thay đổi theo nhiệt độ, đường biểu diễn hầu như nằm ngang.

d) *Trường hợp $\Delta G^o > 0$*

Nếu đến một nhiệt độ nào đó mà $\Delta G^o_{(M)}$ trở thành dương thì xảy ra phản ứng ngược lại tức là có sự phân hủy oxit kim loại thành kim loại và oxi.

Chẳng hạn ở T > 250°C, Ag_2O không bền và bị phân hủy thành Ag và O_2.

3. Sử dụng giản đồ Ellingham

a) *Dựa vào giản đồ Ellingham, lựa chọn chất khử thích hợp để điều chế kim loại từ oxit*

Kim loại có tính khử càng mạnh thì ΔG^o tạo thành oxit tương ứng càng có giá trị âm và đường biểu diễn $\Delta G^o - T$ nằm càng thấp phía dưới giản đồ.

http://sachxua.thuvienso.info

Như vậy, *ở cùng nhiệt độ, kim loại có đường biểu diễn oxit nằm thấp hơn có thể khử được oxit kim loại có đường biểu diễn nằm cao hơn.*

Theo giản đồ thì canxi có thể khử được oxit của tất cả các kim loại có mặt, H_2 chỉ có thể khử được CuO và Ag_2O còn Ag thì không khử được oxit của nguyên tố nào.

Cũng theo giản đồ thì ở nhiệt độ cao, đường biểu diễn của phản ứng oxi hóa C → CO nằm thấp hơn đường biểu diễn của hầu hết các kim loại khác. Vì vậy than cốc có thể khử được hầu hết các oxit kim loại kể cả CaO, MgO, Al_2O_3 ... Tuy nhiên việc sử dụng than cốc trong lò cao bị hạn chế vì nhiệt độ quá cao gây tốn kém về năng lượng, dễ phá hủy lò và tạo ra cacbua kim loại.

Xét phản ứng khử oxit kim loại bằng than cốc

Lấy phương trình phản ứng (1), (2) hoặc (3) trừ đi phương trình phản ứng (5) ta sẽ được phương trình phản ứng khử oxit kim loại bằng than cốc.

Ví dụ :



$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta G^o_{(C \rightarrow CO_2)} \qquad (1)$$



$$\frac{2}{x}M + O_2 \rightarrow \frac{2}{x}MO_x \qquad \Delta G^o_{(M)} \qquad (4)$$



$$C + \frac{2}{x}MO_x \rightarrow \frac{2}{x}M + CO_2 \qquad \Delta G^o = \Delta G^o_{(C \rightarrow CO_2)} - \Delta G^o_{(M)}$$

Nói chung, năng lượng tự do ΔG^o đối với mọi tổ hợp là :

$$\Delta G^o = \Delta G^o_{(C)} - \Delta G^o_{(M)}$$

Trong đó $\Delta G^o_{(C)}$ là một trong ba phản ứng oxi hóa của C.

http://sachxua.thuvienso.info

ΔG^o có giá trị âm khi đường biểu diễn của oxit kim loại nằm cao hơn đường biểu diễn của oxit cacbon mà ta xét.

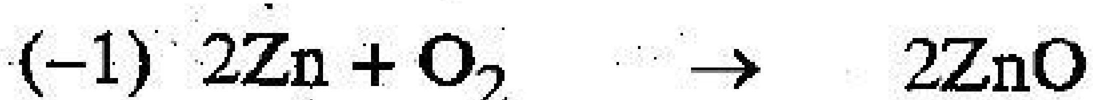
b) Dựa vào giản đồ Ellingham có thể *xác định nhiệt độ thấp nhất ở đó một oxit kim loại có thể bị khử bằng C hay bằng một kim loại khác.*

Ví dụ : C khử được ZnO ở nhiệt độ thấp nhất là bao nhiêu ? Viết phương trình phản ứng.

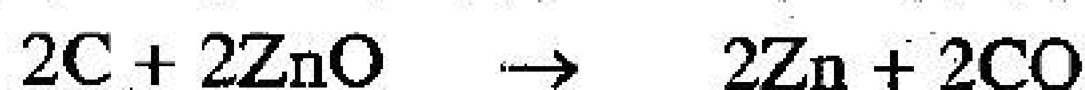
Giải. Trên giản đồ Ellingham, đường biểu diễn ZnO nằm trên đường biểu diễn oxi hóa C → CO ở t ~ 950°C. Như vậy ở nhiệt độ cao hơn 950°C, phản ứng có khả năng xảy ra.



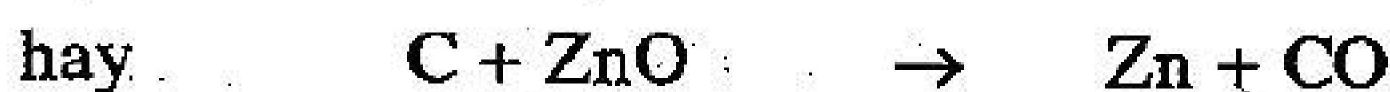
$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$



$$(-1)\quad 2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$$



$$2C + 2ZnO \rightarrow 2Zn + 2CO$$



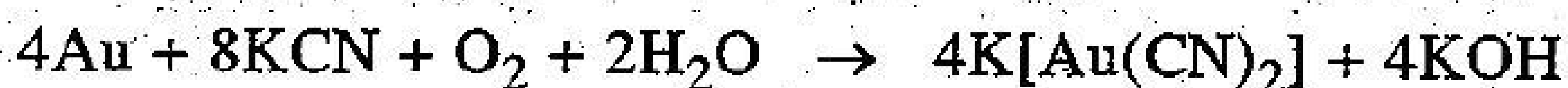
hay $$C + ZnO \rightarrow Zn + CO$$

B. Phương pháp thủy luyện (hay phương pháp ướt)

Nguyên tắc là hòa tan kim loại hoặc quặng kim loại trong một thuốc thử thích hợp rồi dùng một kim loại khác hoạt động hơn đẩy nó ra khỏi dung dịch.

Trong công nghiệp, phương pháp thủy luyện được dùng để điều chế các kim loại quý như Au, Ag.

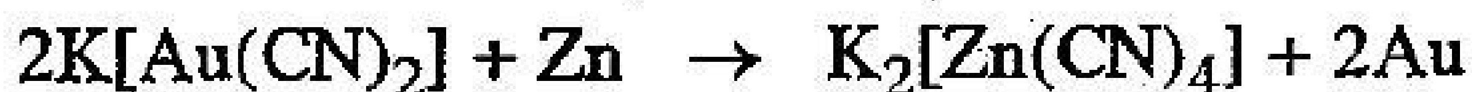
Ví dụ 1 : Au tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng tự do nhưng quặng vàng thường rất nghèo. Người ta nghiền quặng trộn vào dung dịch KCN và liên tục sục không khí vào. Vàng bị hòa tan tạo thành phức chất.



$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

http://sachxua.thuvienso.info

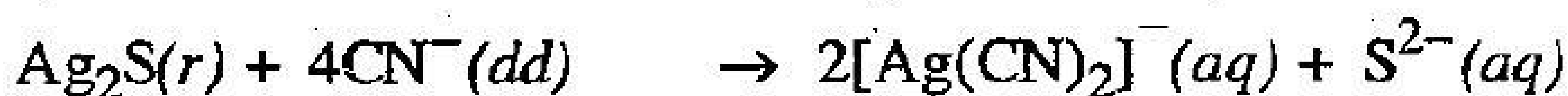
Dùng bột kẽm đẩy vàng ra khỏi hợp chất.



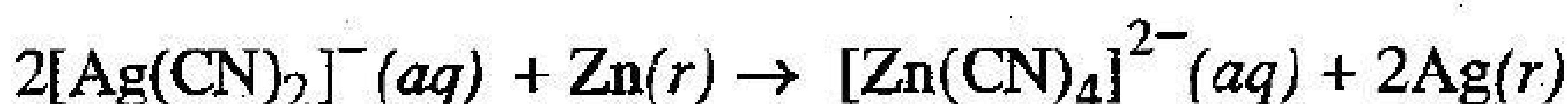
$$2K[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Ví dụ 2 : Đối với quặng Ag_2S người ta cũng làm theo cách tương tự như trên.

Phương trình phản ứng viết dưới dạng ion.

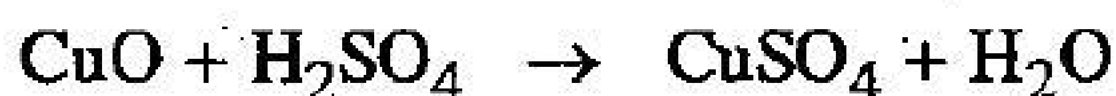


$$Ag_2S(r) + 4CN^-(dd) \rightarrow 2[Ag(CN)_2]^-(aq) + S^{2-}(aq)$$



$$2[Ag(CN)_2]^-(aq) + Zn(r) \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) + 2Ag(r)$$

Ví dụ 3 : Muốn khai thác đồng từ tro pirit có chứa một tỉ lệ nhỏ CuO, người ta làm như sau :

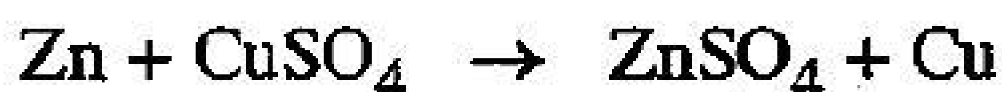


$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$



$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

Ví dụ 4 : Trong phòng thí nghiệm, người ta dùng kim loại hoạt động để đẩy kim loại kém hoạt động ra khỏi dung dịch muối :



$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

C. Phương pháp điện phân

Theo giản đồ Ellingham thì về nguyên tắc có thể khử oxit của các kim loại hoạt động như Ca, Mg, Al bằng cacbon ở nhiệt độ rất cao ($t > 2000^oC$). Tuy nhiên phương pháp đó không có lợi về nhiều mặt, cho nên để điều chế các kim loại kể trên cũng như các kim loại kiềm, người ta dùng phương pháp điện phân hợp chất nóng chảy của chúng.

Ví dụ :



$$2NaCl_{nc} \xrightarrow[600^oC]{\text{điện phân}} 2Na(l) + Cl_2(k)$$

http://sachxua.thuvienso.info



$$MgCl_{2\,nc} \xrightarrow[750^{o}C]{\text{điện phân}} Mg(l) + Cl_2(k)$$



$$2Al_2O_{3\,nc} \xrightarrow{\text{điện phân}} 4Al(l) + 3O_2(k)$$

Đối với các kim loại kém hoạt động hơn, người ta có thể điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch muối của chúng.



Ví dụ : $CuCl_2\,(dd) \xrightarrow{\text{điện phân}} Cu(r) + Cl_2(k)$

Với phương pháp này, người ta có thể điều chế được kim loại tinh khiết.

Việc điều chế từng kim loại riêng biệt sẽ được xét chi tiết trong các chương sau.

BÀI TẬP

§1. CẤU TẠO VÀ LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ KIM LOẠI

I. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ CỦA CÁC KIM LOẠI

1. So sánh các kim loại và phi kim về các điểm sau :

a) số electron lớp ngoài cùng,

b) năng lượng ion hóa,

c) ái lực với electron,

d) độ âm điện,

e) thế khử chuẩn.

http://sachxua.thuvienso.info

2. Nhận xét về cấu hình electron của :

a) các kim loại thuộc nhóm A,

b) các kim loại thuộc nhóm B.

3. Một nguyên tử trung hòa có 2 electron ở lớp thứ nhất n = 1 ; 8 electron ở lớp n = 2 ; 8 electron ở lớp n = 3 và 1 electron ở lớp n = 4.

Hỏi : Ở trạng thái cơ bản nguyên tử nguyên tố có bao nhiêu electron s, bao nhiêu electron p và bao nhiêu electron d ?

4. Viết cấu hình electron của các nguyên tử và ion sau :

a) Na và Na^{+} ; Mg và Mg^{2+} ; Sn, Sn^{2+} và Sn^{4+}.

b) Fe, Fe^{2+} và Fe^{3+} ; Cu, Cu^{+} và Cu^{2+}.

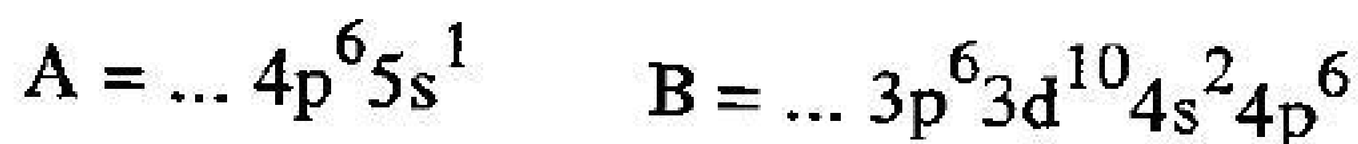
Có nhận xét gì về các cấu hình electron đó.

5. Ta biết rằng những chất có chứa các electron độc thân bị từ trường hút và được gọi là chất *thuận từ*.

Ngược lại, những chất trong đó tất cả các electron đều ghép đôi thì bị từ trường đẩy và được gọi là chất *nghịch từ*.

Xét xem trong số các nguyên tử và ion nêu trong bài tập (4) chất nào thuận từ, chất nào nghịch từ.

6. Nguyên tử hai nguyên tố A và B có cấu hình electron như sau :



$A = \ldots 4p^6 5s^1 \qquad B = \ldots 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

a) Nguyên tố nào là kim loại, phi kim hay nửa kim loại ?

b) Nguyên tố nào có năng lượng ion hóa lớn hơn ?

c) Nguyên tố nào có ái lực với electron âm hơn ?

d) Nguyên tố nào có bán kính nguyên tử lớn hơn ?

http://sachxua.thuvienso.info

7. Những ion nào sau đây thuận từ :



$Ti^{2+}, Ti^{4+}; Co^{2+}, Co^{3+}; V^{2+}, V^{5+}$.

8. Viết cấu hình electron của nguyên tử Ru biết rằng nó chiếm ô số 44 trong bảng tuần hoàn.

Ion Ru^{3+} thuận từ hay nghịch từ.

9. Nguyên tố 104 là nguyên tố tổng hợp nhân tạo và được đặt tên là Ruthefođi (Rf) để tôn vinh nhà bác học Rutherford.

Nguyên tố đó là kim loại hay phi kim ?

II. CẤU TẠO TINH THỂ CỦA CÁC KIM LOẠI

1. Đa số kim loại kết tinh theo kiểu mạng tinh thể nào ?

2. Hãy nêu ba loại ô cơ sở của mạng lập phương.

Những kim loại nào kết tinh theo ba kiểu mạng trên ?

3. Mỗi ô cơ sở của mạng lập phương tâm diện, của mạng lập phương tâm khối chứa bao nhiêu nguyên tử ?

4. Tính tỉ khối của natri kim loại biết rằng natri kết tinh theo mạng lập phương tâm khối với độ dài của mỗi cạnh là 4,24Å.

5. Một nguyên tố trong nhóm IVA có khối lượng riêng là 11,35g/cm^3, kết tinh theo mạng lập phương tâm diện với độ dài của cạnh là 4,95Å.

Tính khối lượng nguyên tử và gọi tên nguyên tố đó.

6. Tantan có khối lượng riêng là 16,7 g/cm^3, kết tinh theo mạng lập phương với cạnh của ô mạng cơ sở là 3,32Å.

a) Trong mỗi ô cơ sở có bao nhiêu nguyên tử ?

b) Tantan kết tinh theo kiểu mạng lập phương nào ?

http://sachxua.thuvienso.info

7. Niken kim loại kết tinh theo mạng lập phương tâm khối. Cạnh của ô mạng cơ sở có độ dài là 3,5283 Å.

Tính bán kính nguyên tử của Ni.

8. Poloni kết tinh theo mạng lập phương đơn giản với độ dài của mỗi cạnh là 3,36 Å.

a) Tính khối lượng của mỗi ô cơ sở.

b) Tính thể tích của mỗi ô cơ sở.

c) Tính tỉ khối theo lí thuyết của poloni.

III. LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ KIM LOẠI

1. Trình bày ngắn, gọn nội dung thuyết "biển electron" (hay thuyết "khí electron").

2. Trình bày ngắn, gọn nội dung thuyết vùng (hay thuyết dải).

3. Sự giống nhau và khác nhau giữa liên kết kim loại với liên kết ion và liên kết cộng hóa trị ?

4. Kim loại ở thể lỏng và thể hơi có dẫn điện không ? Vì sao ?

5. Vì sao các phi kim không tạo thành liên kết kim loại ?

§2. TÍNH CHẤT VẬT LÍ CỦA KIM LOẠI

1. So sánh tính chất vật lí của kim loại và phi kim. Vì sao lại có sự khác nhau đó ?

2. Nêu sự phụ thuộc theo nhiệt độ đối với tính dẫn điện của các kim loại và các chất bán dẫn. Giải thích.

3. Vì sao các kim loại dẫn điện tốt trong khi các chất rắn ion lại dẫn điện rất kém mặc dù các chất đó lại được tạo nên từ các phần tử tích điện ?

http://sachxua.thuvienso.info

4. Nêu sự biến đổi nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, nhiệt nóng chảy (ΔH^o_{nc}), nhiệt thăng hoa (ΔH^o_{th}) theo dãy



$$Na \rightarrow Mg \rightarrow Al$$

Giải thích.

5. Độ cứng của các kim loại Na, Mg, Al có biến đổi theo chiều hướng trên không ? Tại sao ?

6. Nêu ảnh hưởng của liên kết kim loại đến tính chất vật lí của các kim loại.

§3. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA KIM LOẠI

1. Tính chất hóa học chủ yếu và chung nhất của các kim loại là gì ? Vì sao lại như vậy ?

2. Khi cho kim loại tác dụng với axit có thể xảy ra những phản ứng gì ?

Viết phương trình phản ứng minh họa.

3. Nêu tác dụng của các kim loại với nước.

Viết phương trình phản ứng minh họa.

4. Mệnh đề sau đây có đúng không ? Có đầy đủ không ?

"Oxit của các kim loại là oxit bazơ.

Oxit của các phi kim là oxit axit"

Nêu dẫn chứng.

5. Câu hỏi trên đối với mệnh đề sau :

– Hợp chất của các kim loại với hiđro là chất rắn ion.

http://sachxua.thuvienso.info

– Hợp chất của các phi kim với hiđro là chất khí có liên kết cộng hóa trị.

Nêu dẫn chứng.

6. Cho hai thanh kim loại M hóa trị hai có khối lượng bằng nhau.

Nhúng thanh thứ nhất vào dung dịch $Cu(NO_3)_2$ và thanh thứ hai vào dung dịch $Pb(NO_3)_2$. Sau một thời gian, khối lượng thanh thứ nhất giảm 0,2% và khối lượng thanh thứ hai tăng 28,4% so với ban đầu. Khối lượng mol của $Cu(NO_3)_2$ và $Pb(NO_3)_2$ trong cả hai dung dịch đều giảm như nhau.

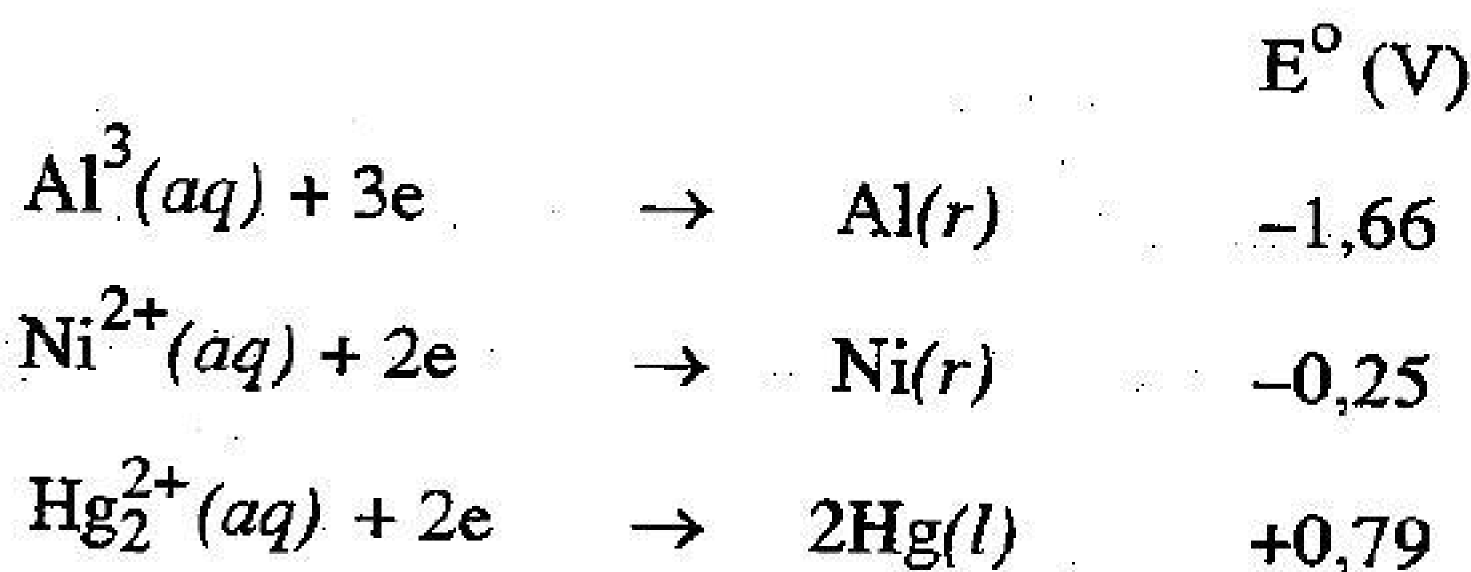
Hãy xác định khối lượng nguyên tử của kim loại M.

§4. DÃY HOẠT ĐỘNG HÓA HỌC CỦA CÁC KIM LOẠI (DÃY THẾ ĐIỆN CỰC). CÁCH SỬ DỤNG

1. Dãy hoạt động hóa học là gì ? Nó cho biết những gì ? Dựa vào đâu mà thiết lập nên dãy đó ?

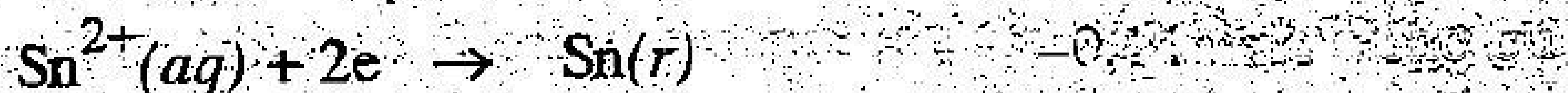
Nói chung, năng lượng ion hóa và ái lực với electron của các kim loại thay đổi như thế nào theo vị trí của chúng trong dãy hoạt động hóa học ?

2. Cho các nửa phản ứng sau :



			E^o (V)
$Al^{3}(aq) + 3e$	$\rightarrow$	$Al(r)$	–1,66
$Ni^{2+}(aq) + 2e$	$\rightarrow$	$Ni(r)$	–0,25
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e$	$\rightarrow$	$2Hg(l)$	+0,79

http://sachxua.thuvienso.info



$Sn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Sn(r)$ −0,[illegible]



$Ag^{+}(aq) + e \rightarrow Ag(r)$ +0,80



$Ce^{4+}(aq) + e \rightarrow Ce^{3+}(aq)$ +1,61

a) Trong các chất nêu trên, chất nào là chất oxi hóa yếu nhất ? Chất oxi hóa mạnh nhất ?

b) Chất nào là chất khử mạnh nhất ? Chất khử yếu nhất ?

c) Sn kim loại có khử được $Ag^{+}(aq)$ thành Ag kim loại không ? Vì sao ?

Thủy ngân kim loại có khử được $Sn^{2+}(aq)$ thành Sn kim loại không ? Vì sao ?

d) Thiếc có thể khử được những ion nào ?

e) Ion $Ag^{+}(aq)$ có thể oxi hóa được những kim loại nào ?

3. Dựa vào bảng trên, trả lời các câu hỏi sau :

a) Viết phương trình phản ứng có thế chuẩn dương lớn nhất ?

b) Nếu ghép hai điện cực $Ni^{2+}(aq)/Ni(r)$ và $Hg_2^{2+}(aq)/Hg(l)$ thành một pin điện thì phản ứng sẽ xảy ra như thế nào ? Thế chuẩn của phản ứng ?

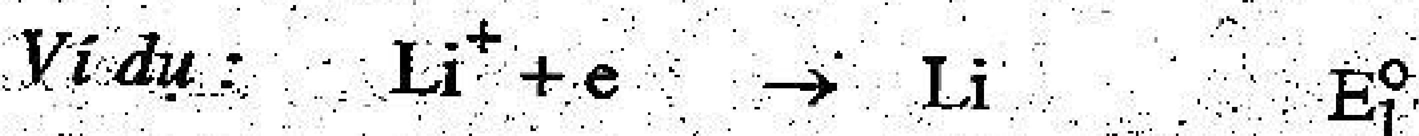
c) Viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin $Ag^{+}(aq)/Ag(r)$ và $Ce^{4+}(aq)/Ce^{3+}(aq)$.

Cho biết thế chuẩn của phản ứng ?

4. Mệnh đề sau đây đúng hay sai ? Nếu sai thì sửa lại cho đúng.

"Giá trị của thế điện cực thay đổi khi nhân nửa phản ứng với một thừa số nào đó".

http://sachxua.thuvienso.info



Ví dụ : $Li^{+} + e \rightarrow Li \qquad E_1^o$



$2Li^{+} + 2e \rightarrow 2Li \qquad E_2^o$

ở đó $E_2^o = 2E_1^o$

5. Cho biết :



a) $\frac{1}{3}Al^{3+}(aq) + e \rightarrow \frac{1}{3}Al(r) \qquad \Delta G_a^o = 160{,}4\ kJ$



b) $Al^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Al(r) \qquad \Delta G_b^o = 481{,}2\ kJ.$

Tính E^o đối với mỗi phản ứng trên và rút ra kết luận cần thiết.

6. Hãy xét xem mệnh đề nào sau đây là đúng ? là sai ? Nếu sai, hãy sửa lại cho đúng.

a) Sự oxi hóa bao giờ cũng xảy ra ở anôt của một pin điện.

b) Anôt của một pin là nơi xảy ra sự khử.

c) Điều kiện chuẩn của một pin điện là : nồng độ các chất tan là 1M và áp suất đối với chất khí là 1 atm.

d) Thế của một pin không thay đổi theo nhiệt độ.

e) Tất cả các phản ứng oxi hóa - khử tự diễn biến bao giờ cũng ứng với $E_{pư}^o$ có giá trị âm.

7. Câu nào sau đây là đúng ?

Một phản ứng oxi hóa - khử tự diễn biến khi :

a) Có $\Delta G^o > 0$ và $E^o > 0$.

b) Có $\Delta G^o < 0$ và $E^o > 0$.

c) Có $\Delta G^o > 0$ và $E^o < 0$.

http://sachxua.thuvienso.info

d) Có $\Delta G^o < 0$ và $E^o < 0$.

Giải thích.

8. Lắp một pin điện gồm các điện cực $Zn^{2+}(aq)/Zn(r)$ và $Ag^+(aq)/Ag(r)$

a) Viết phương trình phản ứng trong pin và tính sức điện động của pin.

b) Điện cực nào là anôt ? là catôt ? Cách kí hiệu pin ?

c) Vẽ sơ đồ pin và ghi rõ anôt, catôt, chiều chuyển dịch của electron ở mạch ngoài.

d) Nếu trong cầu nối chứa $NaNO_3$ thì ion NO_3^- di chuyển theo chiều nào ?

9. Một pin điện gồm một điện cực là một sợi dây bạc nhúng vào dung dịch $AgNO_3$ và điện cực kia là một sợi dây platin nhúng vào dung dịch muối Fe^{2+} và Fe^{3+}.

a) Viết phương trình phản ứng khi pin hoạt động tự phát.

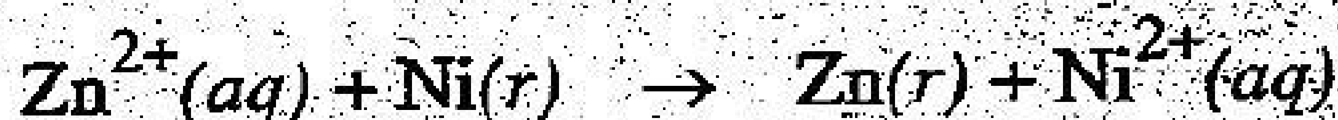
b) Tính E^o của phản ứng.

c) Nếu $[Ag^+] = 0,10M$ nhưng cả $[Fe^+]$ và $[Fe^{3+}]$ đều bằng 1,0M thì phản ứng có diễn biến như ở phần (a) không ?

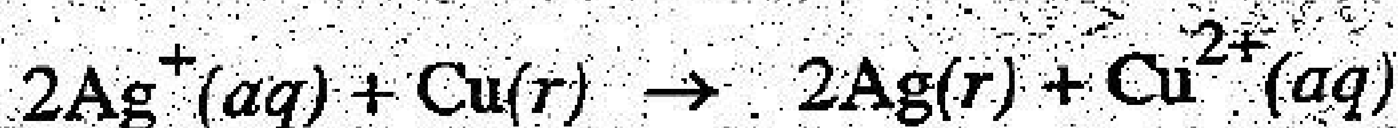
10. a) Câu khẳng định sau đây có đúng không ? Vì sao ?

"Dựa vào phương trình Nernst, có thể tính được hằng số cân bằng của một phản ứng oxi hóa - khử".

b) Tính hằng số cân bằng đối với các phản ứng :



$$Zn^{2+}(aq) + Ni(r) \rightarrow Zn(r) + Ni^{2+}(aq)$$



$$2Ag^+(aq) + Cu(r) \rightarrow 2Ag(r) + Cu^{2+}(aq)$$

http://sachxua.thuvienso.info

11. Phân biệt pin, acquy và pin nhiên liệu.

12. Điện thế chuẩn E^o trong acquy chì là 2,04V.

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra trong acquy.

b) Tính điện thế của acquy khi nồng độ H_2SO_4 là 6,0M ở 25^oC.

13. Trong acquy chì, một điện cực là chì kim loại còn điện cực kia là chì oxit PbO_2. Khi acquy làm việc sẽ tạo thành chì (II). Chì kim loại là điện cực âm.

a) Viết phương trình các nửa phản ứng xảy ra ở hai điện cực. Hãy chứng tỏ rằng cần phải có môi trường axit.

b) Axit được dùng trong acquy chì là H_2SO_4 ; chì (II) sunfat thực tế không tan. Viết phương trình phản ứng chung.

c) Tính khối lượng tối thiểu của chì (dưới dạng chì kim loại hoặc dưới dạng PbO_2) chứa trong acquy biết rằng điện tích chung của acquy đó là 90 ampe - giờ và chỉ có 25% chì đã được dùng. (1 ampe-giờ = 3600 culông).

§5. HỢP KIM

1. Hợp kim là gì ?

2. Cấu tạo của các hợp kim ?

3. Liên kết trong tinh thể hợp kim ?

4. Tính chất vật lí của hợp kim so với tính chất của các nguyên tố thành phần ? Nguyên nhân ?

5. Suy đoán tính chất hóa học của hợp kim ? Nêu dẫn chứng.

6. Ảnh hưởng của cấu tạo của hợp kim đối với tính chất lí hóa của nó ?

http://sachxua.thuvienso.info

7. Lấy 15,5g một hợp kim Cu và Ag chia làm hai phần.

a) Phần thứ nhất cho tác dụng với H_2SO_4 đậm đặc, nóng, dư. Tất cả các khí tạo ra được thu vào nước clo dư. Sau đó đổ thêm vào dung dịch này một dung dịch $BaCl_2$ dư thì thu được một kết tủa nặng 11,65g (sau khi đã rửa sạch và phơi khô).

Tính thành phần của hợp kim.

b) Phần thứ hai cho tác dụng với HNO_3 loãng, nóng, dư. Sau đó để nguội rồi đổ thêm vào dung dịch kali hiđroxit cho tới khi có phản ứng kiềm rõ rệt.

1) Tính khối lượng các chất kết tủa.
2) Rửa sạch, làm khô các kết tủa đó rồi đun lên ở nhiệt độ cao. Tính khối lượng các sản phẩm rắn thu được.
3) Tiếp tục đun thêm chất bã trong một luồng khí hiđro. Sản phẩm mới thu được là những chất gì ?

8. Khi cho 1,32g hợp kim Na – K tan trong nước thì thu được 0,448 lít khí hiđro (ở điều kiện tiêu chuẩn).

Tính thành phần % về khối lượng của hợp kim.

9. Hòa tan 5,5g hợp kim Al – Fe bằng dung dịch HCl thấy bay ra 4,48 lít khí hiđro ở điều kiện tiêu chuẩn.

a) Tính thành phần % về khối lượng của hợp kim.

b) Nếu hòa tan cùng khối lượng hợp kim trên bằng dung dịch NaOH thì thể tích khí bay ra là bao nhiêu ?

10. Cho 6,1g một hợp kim Cu – Al – Mg tác dụng với HCl dư thì được khí A, dung dịch B và phần không tan C nặng 1,7g.

a) Tính thể tích khí A (ở đktc) ?

http://sachxua.thuvienso.info

Ion nào có mặt trong dung dịch B ?

Biết rằng khối lượng Mg trong hợp kim bằng 22,22% khối lượng Al.

b) Hòa tan lượng C nói trên trong HNO_3 loãng. Tính thể tích khí bay ra (ở đktc).

§6. ĂN MÒN KIM LOẠI - CHỐNG ĂN MÒN

1. a) Nêu bản chất của sự ăn mòn kim loại.

b) Phân biệt sự ăn mòn hóa học và sự ăn mòn điện hóa học.

2. Hai cốc đựng dung dịch H_2SO_4 loãng có cùng nồng độ. Lấy hai thanh kẽm nguyên chất có cùng khối lượng và kích thước. Nhỏ vài giọt $CuSO_4$ lên một thanh kẽm rồi sau đó cho hai thanh kẽm vào hai cốc trên.

Bọt khí thoát ra ở thanh nào mạnh hơn ? Vì sao ?

3. Một sợi dây đồng nối với một sợi dây thép để ngoài trời. Những hiện tượng gì xảy ra ở chỗ nối đó ?

4. Giải thích đoạn hướng dẫn sau đây trong giáo trình đào tạo thủy thủ :

"... Tàu có vỏ bằng nhôm thì rất bền, dễ bảo quản. Ở đây sự oxi hóa hầu như không xảy ra. Ngược lại, các hiệu ứng điện hóa lại là mối lo thường xuyên. Vỏ tàu sẽ bị hủy hoại nếu sơn chứa chất màu có đồng. Nếu ai vô ý đánh rơi một đồng xu bằng hợp kim đồng xuống đáy tàu, lâu ngày tàu sẽ bị thủng. Chớ neo quá lâu bên cạnh các tàu khác có sườn bọc đồng...".

5. Phân biệt sự bảo vệ catôt và sự bảo vệ anôt chống ăn mòn kim loại. Giải thích.

http://sachxua.thuvienso.info

6. Một thanh magie cân nặng 5,0kg được gắn vào một đường ống bằng thép chôn dưới đất sét ẩm để chống ăn mòn. Một dòng điện (gọi là dòng điện bảo vệ) có cường độ 0,030A chạy giữa thanh magie và đường ống.

a) Trên bề mặt thanh magie xảy ra phản ứng gì ? Trên bề mặt ống thép có phản ứng gì ? Dòng electron di chuyển theo hướng nào ?

b) Sau bao nhiêu năm thanh magie bị tiêu hủy hoàn toàn.

c) Phản ứng gì sẽ xảy ra nếu thanh magie không được thay sau thời gian đã tính ở phần (b) ?

7. a) Người ta muốn mạ một lớp niken dày 0,05mm lên bề mặt một mảnh thép có kích thước $10 \times 10cm^2$. Dung dịch điện phân là muối niken (II).

Cần phải cho dòng điện 2,0A qua bao lâu để hoàn thành lớp mạ trên biết rằng tỉ khối của niken là 8,9 và hiệu suất dòng điện là 96,0%.

b) Cách bảo vệ trên là cách bảo vệ anôt hay catôt ? Vì sao ?

8. Người ta mạ crom lên một tấm tôn thép bằng phương pháp điện phân. Dung dịch chất điện giải được điều chế bằng cách hòa tan 250g/lít crom trioxit CrO_3 trong môi trường H_2SO_4 và các ion đicromat được tạo thành.

a) Viết phương trình phản ứng hòa tan CrO_3.

b) Viết phương trình phản ứng tương ứng với sự mạ crom.

c) Diện tích phủ crom kim loại là $15dm^2$. Hiệu suất điện phân là 95%. Khối lượng riêng của crom là $7,14 \times 10^3 kg/m^3$.

Tính cường độ dòng điện nếu bề dày của lớp crom phủ tăng 0,02mm trong mỗi giờ.

d) Tính mật độ dòng điện ? Đơn vị của mật độ dòng ?

http://sachxua.thuvienso.info

§7. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ KIM LOẠI

1. – Kể tên hai kim loại chỉ tồn tại ở dạng tự do.

–Kể tên hai kim loại chỉ tồn tại ở dạng hợp chất (nói rõ hợp chất nào ?)

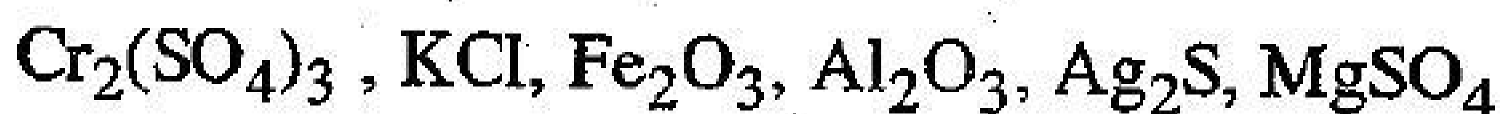
–Kể tên hai kim loại tồn tại cả ở dạng tự do và dạng hợp chất.

2. Kể tên sáu anion (kèm theo công thức) thường gặp nhất kết hợp với kim loại trong quặng. Kể tên mỗi loại quặng ? Anion nào thường gặp nhất ?

3. a) Nêu nguyên tắc chung điều chế các kim loại.

b) Từ nguyên tắc đó người ta đã dùng những phương pháp nào để điều chế các kim loại thông dụng. Lấy ví dụ minh họa.

4. Cần dùng phương pháp nào để điều chế các kim loại từ các hợp chất tương ứng sau :



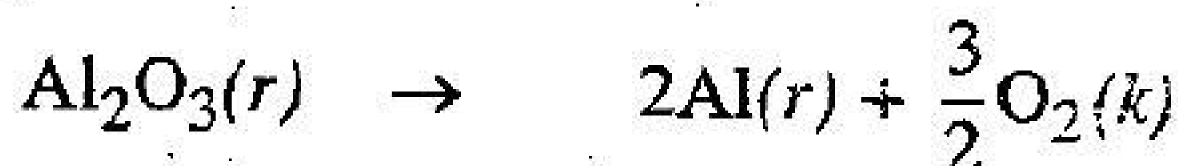
$Cr_2(SO_4)_3$, KCl, Fe_2O_3, Al_2O_3, Ag_2S, $MgSO_4$

5. Dựa vào vị trí các kim loại trong dãy hoạt động hóa học, hãy nêu phương pháp điều chế các kim loại đó.

6. Cho biết $\Delta G^o_{\text{tạo thành}}$ của Al_2O_3, Fe_2O_3, HgS là

– 1582 kJ/mol – 742kJ/mol –51 kJ/mol

a) Tính ΔG^o_{298} đối với các phản ứng sau :



$$Al_2O_3(r) \rightarrow 2Al(r) + \frac{3}{2}O_2(k)$$



$$Fe_2O_3(r) \rightarrow 2Fe(r) + \frac{3}{2}O_2(k)$$



$$HgS \rightarrow Hg(l) + S(r)$$

http://sachxua.thuvienso.info

b) Có phản ứng nào tự diễn biến không ?

c) Có thể dựa vào các giá trị của ΔG^0 để dự đoán phương pháp khai thác kim loại từ các quặng trên không ?

d) Sự tăng nhiệt độ có lợi cho các phản ứng trên không ? Vì sao ?

7. a) Dựa vào giản đồ Ellingham, hãy giải thích tại sao phương pháp nhiệt nhôm thường được dùng nhiều nhất trong các phương pháp nhiệt kim loại ?

b) Nhôm có đẩy được magie ra khỏi MgO không ? Tại sao ?

c) Có thể thay nhôm bằng canxi trong phương pháp nhiệt kim loại không ? Tại sao ?

8. Hãy đề nghị một phương pháp điều chế mangan kim loại từ một quặng chứa Mn_2O_3.

Trên cơ sở nào mà đề nghị như vậy ?

9. Người ta nướng một tấn quặng canxit có hàm lượng 9,2% Cu_2S và 0,77% Ag_2S và không có nguồn lưu huỳnh nào khác.

a) Tính khối lượng khí SO_2 tạo ra ?

b) Tính lượng H_2SO_4 có thể điều chế được nếu thu hồi được 93% khí ở phản ứng nướng Cu_2S và 87% ở phản ứng nướng Ag_2S.

c) Viết phương trình phản ứng điều chế đồng và mô tả phương pháp tinh chế đồng bằng cách điện phân. Tính lượng đồng tinh khiết điều chế được biết rằng hiệu suất tách và tinh chế chỉ đạt được 75%.

d) Tính lượng bạc tinh khiết thu được biết rằng hiệu suất tách và tinh chế đạt được 82%.

10. Hàng năm thế giới sản xuất được khoảng 750.000 tấn niken. Phương pháp chủ yếu là dùng khí than ướt $(CO + H_2)$ và H_2 để khử niken oxit thành kim loại.

http://sachxua.thuvienso.info



$$NiO(k) + H_2(k) \rightarrow Ni(r) + H_2O(k)$$

Ở nhiệt độ ~50°C dưới áp suất khí quyển, kim loại còn lẫn nhiều tạp chất tác dụng với CO để tạo thành niken (II) tetracacbonyl, $Ni(CO)_4$ và ở 250°C, phản ứng ngược lại phân hủy cho niken tinh khiết.



$$Ni(r) + 4CO(k) \underset{250^\circ}{\overset{50^\circ}{\rightleftarrows}} Ni(CO)_4$$

Muốn sản xuất một tấn niken tinh thiết cần bao nhiêu kg NiO, H_2 và CO ?

http://sachxua.thuvienso.info

Chương 15

CÁC KIM LOẠI KIỀM, KIỀM THỔ, NHÔM, THIẾC, CHÌ

§1. CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IA (KIM LOẠI KIỀM)

I. CẤU HÌNH ELECTRON VÀ VỊ TRÍ CỦA CÁC KIM LOẠI KIỀM TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

Các kim loại kiềm thuộc nhóm IA trong bảng tuần hoàn gồm các nguyên tố liti (Li), natri (Na), kali (K), rubiđi (Rb), xesi (Cs) và franxi (Fr).

Sau đây là một số đặc điểm chung của nhóm kim loại kiềm.

Bảng 15-1. MỘT SỐ ĐẶC ĐIỂM CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IA

Tính chất	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Số hiệu nguyên tử	3	11	19	37	55	87
Electron lớp ngoài cùng	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Bán kính nguyên tử (Å)	1,52	1,86	2,31	2,44	2,62	–
Bán kính ion, M^+ (Å)	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	–

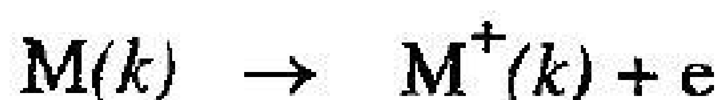
http://sachxua.thuvienso.info

Năng lượng ion hóa (kJ/mol)						
$M(k) \rightarrow M^{+}(k) + e$	520	496	419	403	376	–
$M^{+}(k) \rightarrow M^{2+}(k) + e$	7298	4562	3051	2632	2420	–
Độ âm điện	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
Thế khử chuẩn, E° (von)	- 3,05	- 2,71	- 2,93	- 2,93	- 2,92	–
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	186	97,8	63,6	38,9	28,5	27
Nhiệt độ sôi (°C)	1347	904	774	688	678	677
Khối lượng riêng (g/cm³)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87	–
Độ cứng (lấy độ cứng của kim cương là 10)	0,6	0,5	0,5	0,3	0,2	–

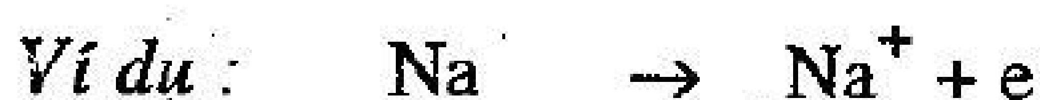
Nhận xét

1. *Cấu hình electron*

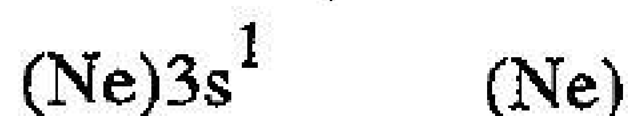
Nguyên tử của tất cả các kim loại kiềm đều có một electron, electron ns^1, ở lớp ngoài cùng ; lại có bán kính lớn nhất so với các nguyên tố khác trong chu kì vì vậy chúng dễ mất electron hóa trị duy nhất để trở thành ion dương có cấu hình electron của khí hiếm.



$$M(k) \rightarrow M^{+}(k) + e$$



Ví dụ : $Na \rightarrow Na^{+} + e$



$(Ne)3s^1 \qquad (Ne)$

2. *Năng lượng ion hóa*

– Các kim loại kiềm có năng lượng ion hóa nhỏ nhất so với các kim loại khác. Do đó *chúng là những kim loại hoạt động nhất trong các kim loại*.

– Trong nhóm, năng lượng ion hóa giảm dần một cách đều đặn theo chiều từ trên xuống dưới. Do đó từ liti đến xesi, kim loại ở dưới hoạt động hơn các kim loại ở trên.

http://sachxua.thuvienso.info

3. *Số oxi hóa*

Trong tất cả các hợp chất, các kim loại kiềm đều thể hiện số oxi hóa +1, hầu như tất cả đều là ion.

Năng lượng ion hóa thứ hai đặc biệt lớn (chẳng hạn trong trường hợp của natri, năng lượng ion hóa thứ hai lớn hơn năng lượng ion hóa thứ nhất 9 lần !). Điều đó chứng tỏ việc tách một electron ra khỏi lớp vỏ đã bão hòa là không thể thực hiện được trong các phản ứng hóa học. Vì vậy các nguyên tố nhóm IA chỉ thể hiện số oxi hóa +1 trong các hợp chất.

4. *Thế điện cực*

Thế điện cực của các kim loại kiềm có giá trị âm nhất so với các kim loại khác. Tuy nhiên sự biến đổi thế điện cực trong nhóm không diễn ra như đối với năng lượng ion hóa thứ nhất.

Thế khử chuẩn của liti bằng –3,05V, âm hơn thế của các kim loại kiềm khác.

Ta biết rằng năng lượng ion hóa là năng lượng cần thiết để một mol nguyên tử ở *thể khí* bị ion hóa. Còn thế khử chuẩn E^o cho biết khuynh hướng của một mol ion *trong dung dịch* bị khử thành kim loại. Như vậy khi xét về thế điện cực còn cần phải chú ý đến năng lượng hiđrat hóa.

Vì bán kính ion Li^+ khá nhỏ, mật độ điện tích (tỉ số điện tích/kích thước) rất cao. Vì vậy nó hút các phân tử nước phân cực mạnh hơn các ion khác của nhóm. Trong quá trình khử, các phân tử nước này phải được tách ra. Như vậy năng lượng hiđrat hóa của ion Li^+ và thế khử chuẩn của cặp Li^+/Li có giá trị rất âm.

Sau đây là năng lượng hiđrat hóa của các ion kim loại kiềm (kJ/mol).



$$M^+(k) + xH_2O \rightarrow M^+(aq)$$

http://sachxua.thuvienso.info

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Fr^+
$\Delta H^o_{hiđrat}$ (kJ/mol)	-544	-435	-351	-293	-264	–

II. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Các kim loại kiềm có màu trắng bạc và có ánh kim (khi mới cắt). Tuy nhiên, khi tiếp xúc với không khí ánh kim đó bị mờ đi rất nhanh.

Tất cả các kim loại kiềm đều kết tinh theo mạng tinh thể lập phương tâm khối, có số phối trí 8. Đó là cấu trúc tương đối rỗng. Mặt khác, các kim loại kiềm có bán kính nguyên tử lớn, lại chỉ liên kết với nhau bằng một electron hóa trị duy nhất, vì vậy trong tinh thể các nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết kim loại yếu.

Do những đặc điểm trên mà các kim loại kiềm có những tính chất sau :

1. Khối lượng riêng nhỏ

Natri và kali nhẹ hơn nước, liti còn nhẹ hơn cả dầu hỏa và nổi lên bề mặt.

	Li	Na	K	Rb	Cs
d (g/cm^3)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90

2. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các kim loại kiềm thấp hơn nhiều so với các kim loại khác và giảm theo chiều từ trên xuống dưới.

Hợp kim natri và kali với tỉ lệ số nguyên tử là 1 : 2 nóng chảy ở $4,3^o$, ở nhiệt độ thường là một chất lỏng linh động màu trắng bạc. Người ta dùng hợp kim này làm chất lỏng trong các máy thủy lực.

http://sachxua.thuvienso.info

3. Độ cứng thấp

Các kim loại kiềm đều mềm, trừ liti, có thể dùng dao cắt dễ dàng, có thể nén được.

4. Độ dẫn điện cao

Các kim loại kiềm đều dẫn điện tốt, chỉ đứng sau bạc, đồng và vàng. Độ dẫn điện của natri bằng 36% độ dẫn điện của bạc. Điều đó phù hợp với thuyết vùng về liên kết trong tinh thể kim loại : các electron hóa trị của các kim loại kiềm mới chiếm có một nửa vùng hóa trị. Độ dẫn nhiệt của các kim loại kiềm cũng cao.

III. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Nguyên tử của các kim loại kiềm đặc biệt dễ mất một electron để trở thành ion dương có cấu hình electron của khí hiếm. Điều đó giải thích tại sao các kim loại kiềm lại có khả năng phản ứng rất cao với các nguyên tố có độ âm điện lớn và nhiều hợp chất chứa các nguyên tố đó.

Tính khử của các kim loại kiềm tăng đều đặn từ liti đến xesi.

1. Phản ứng với hiđro

Do có tính dương điện cao nên các kim loại kiềm có thể tác dụng với hiđro tạo thành các hiđrua ion. Ở đây hiđro đóng vai trò là nguyên tố âm điện.



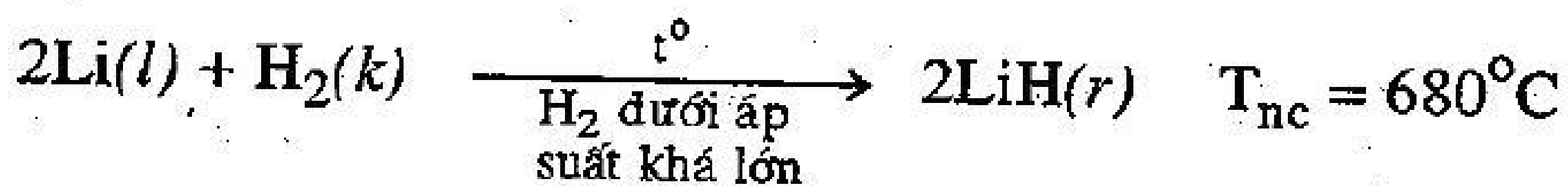
$$2M(l) + H_2(k) \xrightarrow[p]{t^o} 2M^+H^-(r) \qquad M: \text{các kim loại kiềm}$$

Các tinh thể MH được tạo nên bởi các cation kim loại kiềm M^+ và ion hiđrua H^-.

Muốn điều chế hiđrua của các kim loại kiềm, người ta đun nóng lên nhiệt độ 350 – 400°C trong khí quyển hiđro khô. Các ion hiđrua là những tinh thể không màu.

http://sachxua.thuvienso.info

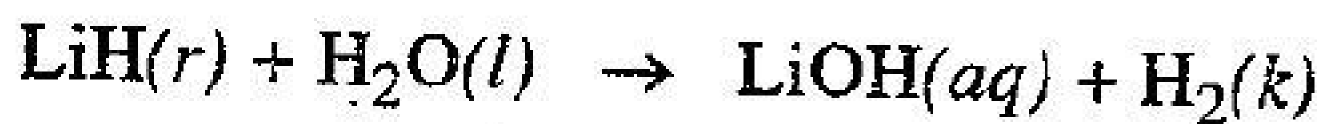
Ví dụ :



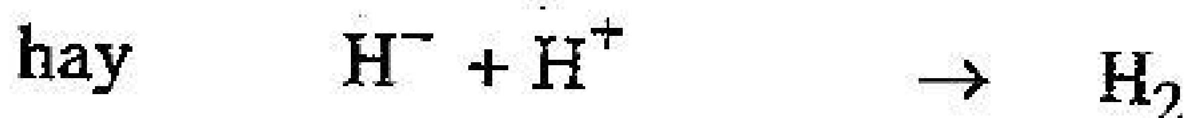
$$2Li(l) + H_2(k) \xrightarrow[\text{H}_2 \text{ dưới áp suất khá lớn}]{t^o} 2LiH(r) \quad T_{nc} = 680^oC$$

Khi điện phân liti hiđrua nóng chảy thì H_2 thoát ra ở anôt (chứ không phải ở catôt như khi điện phân các dung dịch axit loãng hay dung dịch muối trong nước). Do đó hiđro trong liti hiđrua cũng như trong hiđrua của các kim loại kiềm khác đóng vai trò như ion Cl^- trong NaCl. Nói khác đi, hiđrua của các kim loại kiềm có cấu trúc tinh thể kiểu NaCl trong đó bán kính ion hiđrua, $r_{H^-} = 1,54Å$ (so với bán kính nguyên tử hiđro, $r_H = 0,53Å$).

Ở nhiệt độ thường, các ion hiđrua rất nhanh chóng bị nước phân hủy, giải phóng hiđro.



$$LiH(r) + H_2O(l) \rightarrow LiOH(aq) + H_2(k)$$



hay $$H^- + H^+ \rightarrow H_2$$

Nhiệt của phản ứng trên rất lớn, có thể làm H_2 bốc cháy.

Người ta lợi dụng phản ứng trên để làm khô các dung môi không phải nước.

Các ion hiđrua đều có tính khử mạnh. Chẳng hạn natri hiđrua khử các muối sunfat tới sunfua, khử axit sunfuric tới hiđro sunfua.

2. Phản ứng với oxi

Khi đốt trong không khí hay trong oxi, các kim loại kiềm cháy tạo thành oxit thường, peoxit hay supeoxit và cho ngọn lửa có màu đặc trưng :

Liti cho ngọn lửa màu đỏ.

Natri cho ngọn lửa màu vàng.

Kali cho ngọn lửa màu tím hoa cà.

http://sachxua.thuvienso.info

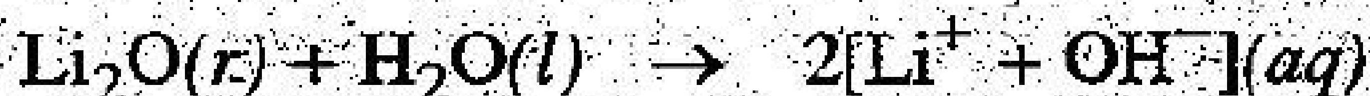
– Tạo thành oxit M_2O

Liti phản ứng với oxi tạo thành oxit



$$4Li(r) + O_2(k) \rightarrow 2Li_2O(r)$$

Oxit của kim loại kiềm là oxit bazơ. Khi cho tác dụng với nước, chúng tạo thành các bazơ mạnh, tan (các dung dịch kiềm).



$$Li_2O(r) + H_2O(l) \rightarrow 2[Li^+ + OH^-](aq)$$

– Tạo thành peoxit M_2O_2

Natri tác dụng với oxi dư chủ yếu tạo thành peoxit



$$2Na(r) + O_2(k) \rightarrow Na_2O_2(r)$$

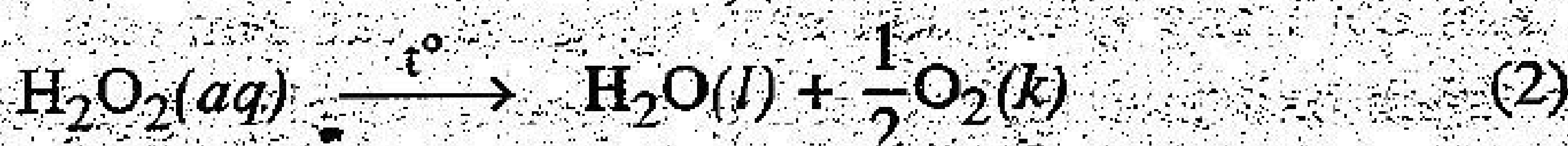
Hợp chất peoxit chứa ion peoxit O_2^{2-}, $(O - O)^{2-}$, trong đó số oxi hóa của oxi là –1 ; hợp chất oxit chứa ion oxit O^{2-}, oxi có số oxi hóa là –2.

Natri peoxit, Na_2O_2, là một sản phẩm thương mại vì khi tác dụng với nước sẽ tạo thành hiđro peoxit (còn gọi là nước oxi già).



$$Na_2O_2(r) + 2H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2O_2(aq) \quad (1)$$

Nước oxi già là một chất oxi hóa mạnh. Dung dịch nước oxi già pha loãng dùng làm thuốc sát trùng. Khi đun nóng nó bị phân hủy tạo ra oxi.



$$H_2O_2(aq) \xrightarrow{t^o} H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(k) \quad (2)$$

Trong tàu ngầm người ta dùng natri peoxit để cung cấp O_2 (phản ứng 2) và hấp phụ khí CO_2 do thủy thủ đoàn hô hấp thải ra bằng dung dịch NaOH tạo ra trong phản ứng (1).

http://sachxua.thuvienso.info

Do tính oxi hóa mạnh, Na_2O_2 được dùng rộng rãi trong công nghiệp dệt và công nghiệp giấy làm chất tẩy trắng.

– Tạo thành supeoxit MO_2

Kali, rubiđi, xesi tác dụng với oxi dư đều tạo ra supeoxit trong đó các ion kim loại kiềm kết hợp với ion supeoxit O_2^-.

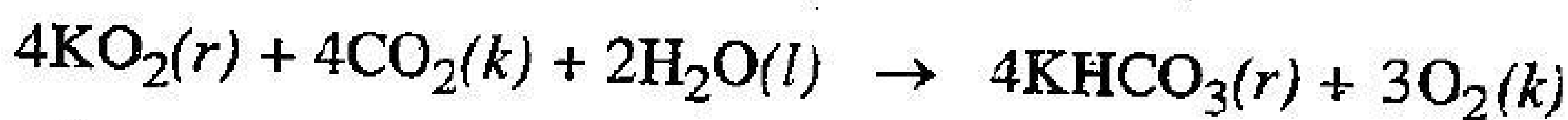
Ví dụ :



$$K(r) + O_2(k) \rightarrow KO_2(r)$$

Trong ion supeoxit O_2^-, oxi có số oxi hóa $-\frac{1}{2}$.

KO_2 được dùng chủ yếu làm nguồn cung cấp O_2 trong các máy hô hấp nhân tạo dùng khi cấp cứu. "Mặt nạ oxi" được chế tạo để khí CO_2 và hơi nước của người đeo mặt nạ thở ra phản ứng với supeoxit tạo ra khí O_2.



$$4KO_2(r) + 4CO_2(k) + 2H_2O(l) \rightarrow 4KHCO_3(r) + 3O_2(k)$$

Các peoxit đều là chất oxi hóa mạnh, các supeoxit còn có tính oxi hóa mạnh hơn.

3. Phản ứng với halogen

Các kim loại kiềm phản ứng mạnh với các halogen, chúng bốc cháy trong khí clo ẩm ở nhiệt độ thường.



$$2M(r) + Cl_2(k) \rightarrow 2MCl(r)$$

Ví dụ :



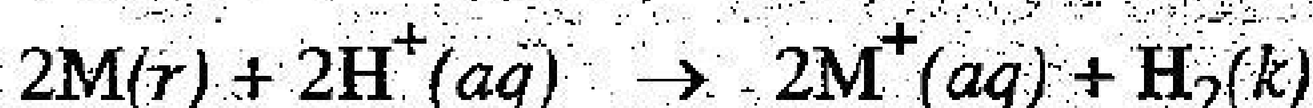
$$2K(r) + Cl_2(k) \rightarrow 2KCl(r)$$

http://sachxua.thuvienso.info

Với brom lỏng, Li, Na chỉ phản ứng ở bề mặt còn K, Rb, Cs nổ mạnh. Với iot, các kim loại kiềm chỉ tác dụng mạnh khi đun nóng.

4. Phản ứng với axit

Ta biết rằng thế điện cực chuẩn của các kim loại kiềm đều âm hơn thế điện cực chuẩn của hiđro rất nhiều. Do đó các kim loại kiềm đều khử được ion H^+ của các dung dịch axit như HCl, H_2SO_4 loãng...



$$2M(r) + 2H^+(aq) \rightarrow 2M^+(aq) + H_2(k)$$

Ví dụ :



$$2Na(r) + 2HCl(aq) \rightarrow 2NaCl(aq) + H_2(k)$$

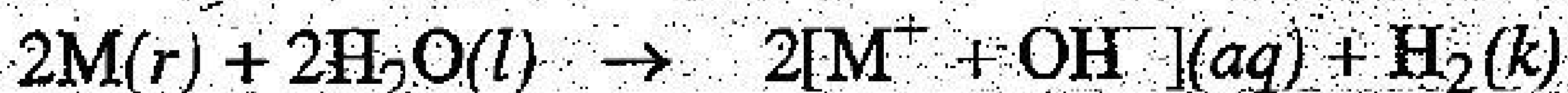


hay $$2Na(r) + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + H_2(k)$$

Cần chú ý rằng tất cả các kim loại kiềm đều *nổ* khi tiếp xúc với axit.

5. Phản ứng với nước

Tất cả các kim loại kiềm đều phản ứng với nước cho dung dịch kiềm và giải phóng hiđro.



$$2M(r) + 2H_2O(l) \rightarrow 2[M^+ + OH^-](aq) + H_2(k)$$

Sở dĩ như vậy vì thế điện cực của các kim loại kiềm đều âm hơn thế khử của nước rất nhiều :



$$2H_2O(l) + 2e \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(k) \qquad E = -0,42V$$

Hơn nữa từ Li → Cs, phản ứng xảy ra ngày càng mãnh liệt.

Liti tác dụng với nước mà không bị nóng chảy.

Natri bị chảy và chạy trên mặt nước.

http://sachxua.thuvienso.info

Kali tự bùng cháy.

Rubiđi và xesi phản ứng mãnh liệt khi tiếp xúc với nước.

Vì các kim loại kiềm dễ tác dụng với nước, với không khí nên để bảo quản, người ta ngâm các kim loại kiềm trong dầu hỏa.

6. Quan hệ theo hướng chéo trong bảng tuần hoàn

Cũng như đối với các nguyên tố đầu nhóm khác trong bảng tuần hoàn, liti có một số tính chất khác với các nguyên tố cùng nhóm. Vì mật độ điện tích của ion Li^+ và độ âm điện của liti rất gần với magie cho nên tính chất của liti và các hợp chất liti có phần giống với magie.

– Chẳng hạn liti là nguyên tố duy nhất trong nhóm IA tác dụng trực tiếp với N_2 tạo thành liti nitrua Li_3N, cũng như Mg dễ dàng tạo ra magie nitrua Mg_3N_2.

– Cả Mg và Li đều hóa hợp trực tiếp với cacbon tạo thành cacbua, trong khi đó các kim loại kiềm khác không phản ứng với cacbon.

– Tính tan của các hợp chất của liti giống tính tan của các hợp chất tương ứng của magie hơn là của các kim loại kiềm khác. Chẳng hạn, florua, photphat, cacbonat của liti và magie chỉ tan rất ít trong nước còn các muối tương ứng của các kim loại kiềm khác lại tan nhiều.

– Cả liti và magie đều tạo thành oxit thường Li_2O, MgO khi đốt trong không khí ở p = 1atm trong khi các kim loại kiềm khác lại tạo thành peoxit M_2O_2 và supeoxit MO_2.

– Chỉ có liti mới tạo thành hợp chất cộng hóa trị như $LiCH_3$ (liti metyl) trong đó không tồn tại ion Li^+.

Những điều nêu trên minh họa cho quan hệ theo hướng chéo trong bảng tuần hoàn :

http://sachxua.thuvienso.info

- Tính chất hóa học của các nguyên tố đầu nhóm có những điểm khác với tính chất của các nguyên tố cùng nhóm và có những điểm *giống với nguyên tố nằm theo hướng chéo phía trên bảng tuần hoàn.*

Nhóm	IA	IIA	IIIA	IVA
	Li	Be	B	
		Mg	Al	Si

(Li → Mg, Be → Al, B → Si)

IV. TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN - ĐIỀU CHẾ - ỨNG DỤNG

1. Trạng thái thiên nhiên

Các kim loại kiềm không tồn tại ở trạng thái tự do mà chỉ có trong các hợp chất ở dạng ion M^+.

Natri chiếm 2,6%, kali chiếm 2,4% về khối lượng, đứng hàng thứ sáu và thứ bảy về độ phổ biến của các nguyên tố trong vỏ Trái Đất.

Các nguyên tố khác thì khá hiếm.

Nguyên tố franxi không tồn tại trong tự nhiên. Chỉ có một lượng nhỏ franxi thu được trong các phản ứng hạt nhân, mà đồng vị bền nhất là ^{223}Fr là nguyên tố phóng xạ có chu kì bán hủy là 22 phút, gây khó khăn cho việc nghiên cứu tỉ mỉ tính chất của nó.

2. Điều chế

- Nguyên tắc chung để điều chế các kim loại kiềm là dùng dòng điện hay chất khử mạnh để khử các ion kim loại kiềm, tách các kim loại đó ra khỏi hợp chất của chúng.

Tuy nhiên, phương pháp dùng chất khử mạnh như cacbon,... ở nhiệt độ cao gặp nhiều khó khăn về kĩ thuật nên hiện nay hầu như người ta chỉ dùng phương pháp điện phân muối clorua kim loại kiềm hoặc hiđroxit nóng chảy.

http://sachxua.thuvienso.info

Ví dụ :

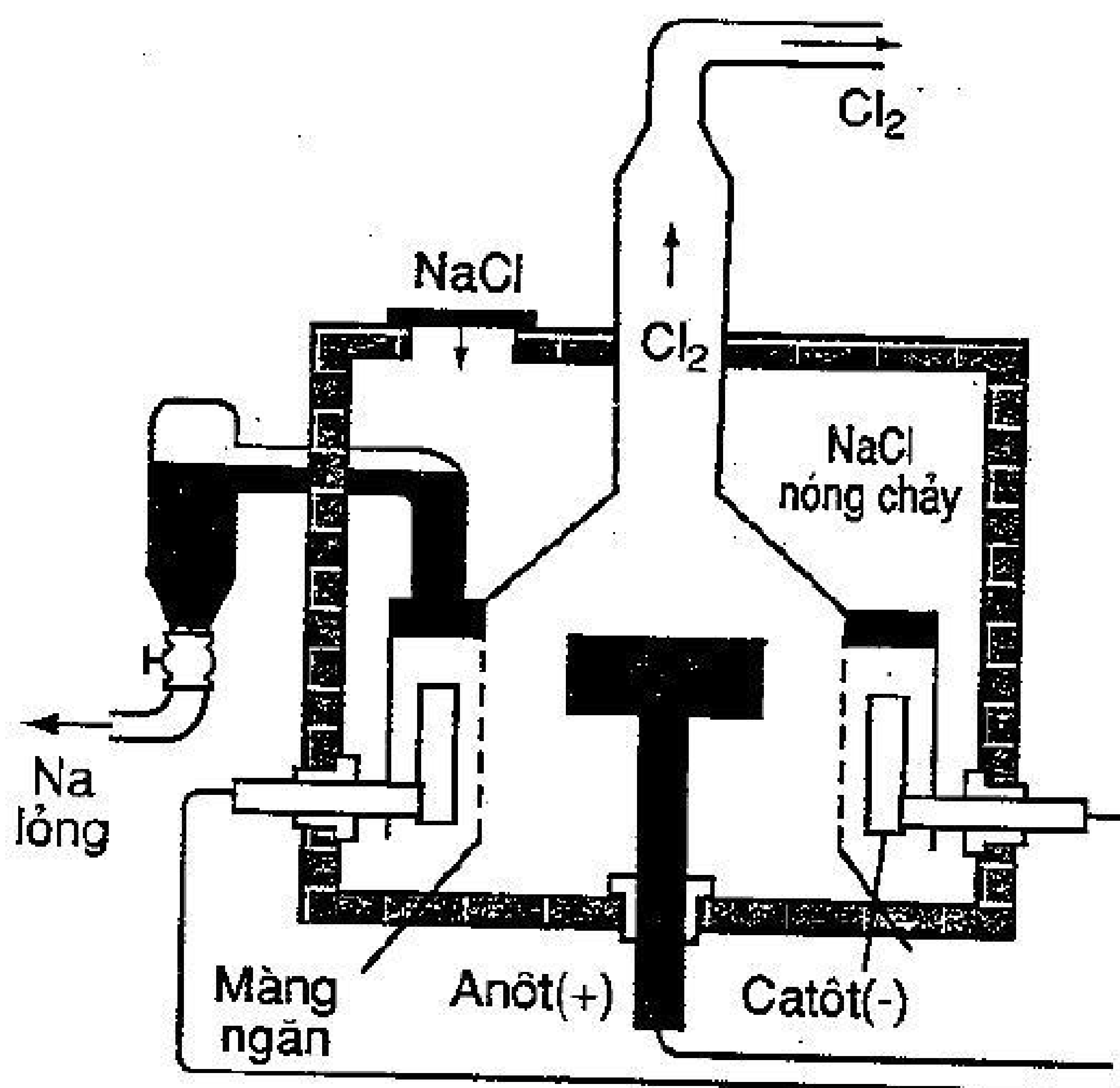
a) ***Điều chế natri bằng phương pháp điện phân muối NaCl nóng chảy***

Vì natri clorua nguyên chất có nhiệt độ nóng chảy cao (T_{nc} = 800°C) nên người ta thêm vào 25% NaF và 12% KCl để hạ nhiệt độ nóng chảy xuống khoảng 600°C.

Dưới đây là sơ đồ thùng điện phân NaCl nóng chảy (hình 15-1).

Cực âm (catôt) được làm bằng sắt và cực dương (anôt) được làm bằng than chì.

Trong quá trình điện phân, trên các điện cực xảy ra các phản ứng sau :



Hình 15-1. Điện phân NaCl nóng chảy

– Ở catôt (quá trình khử) $2Na^+ + 2e \rightarrow 2Na(l)$

– Ở anôt (quá trình oxi hóa) $2Cl^- \rightarrow Cl_2(k) + 2e$.



Phản ứng chung $2NaCl \xrightarrow{\text{điện phân}} 2Na + Cl_2$

Cần lưu ý rằng, trong pin điện cũng như trong điện phân, ở anôt bao giờ cũng xảy ra quá trình oxi hóa.

http://sachxua.thuvienso.info

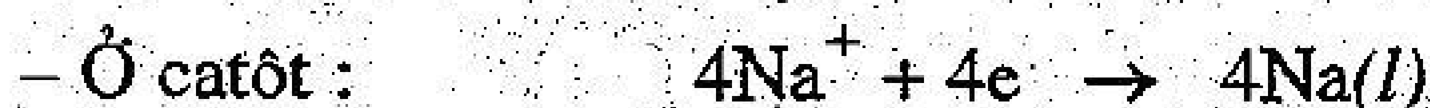
Người ta thu được natri nóng chảy ở cực âm và clo thoát ra ở cực dương. Trong thùng điện phân phải có màng ngăn để giữ cách biệt các sản phẩm thu được để chúng khỏi tác dụng với nhau.

b) *Điều chế natri bằng phương pháp điện phân natri hiđroxit nóng chảy*

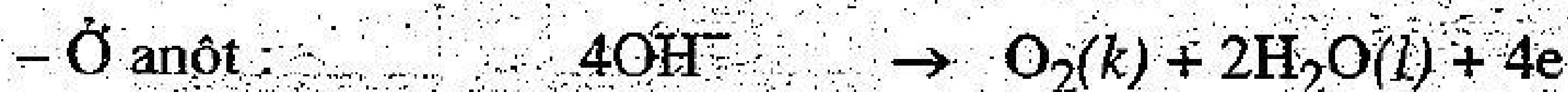


$$NaOH \xrightarrow{t^o} Na^+ + OH^-$$

Các phản ứng xảy ra trên các điện cực :



– Ở catôt : $4Na^+ + 4e \rightarrow 4Na(l)$



– Ở anôt : $4OH^- \rightarrow O_2(k) + 2H_2O(l) + 4e$



Phản ứng chung $4NaOH \xrightarrow{đp} 4Na + O_2 + 2H_2O$

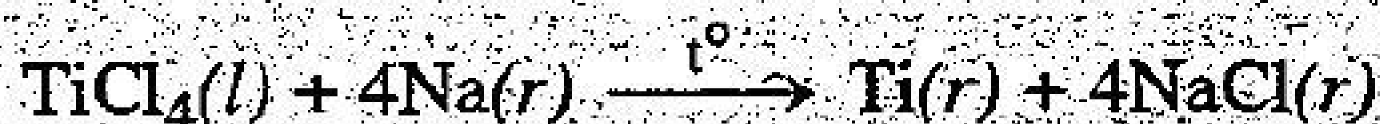
Người ta thu được natri nóng chảy ở cực âm, các chất còn lại thoát ra ở cực dương.

Trong phương pháp điện phân các hợp chất của kim loại kiềm nóng chảy phải tiêu thu điện năng lớn, một phần cho quá trình điện phân, một phần để nấu chảy chất điện phân. Tuy nhiên, đó là cách duy nhất có lợi về kinh tế để điều chế các kim loại hoạt động.

3. Ứng dụng

Ứng dụng chủ yếu của các kim loại kiềm là lợi dụng tính khử của chúng.

Chẳng hạn, về nguyên tắc có thể dùng natri để khử nhiều halogenua kim loại thành kim loại và natri halogenua. Nhưng vì natri đắt tiền nên chỉ được dùng trong một số trường hợp đặc biệt như :



$$TiCl_4(l) + 4Na(r) \xrightarrow{t^o} Ti(r) + 4NaCl(r)$$

http://sachxua.thuvienso.info

Gần đây, natri còn được dùng rất rộng rãi để tổng hợp chì tetraetyl pha vào xăng để tăng chỉ số octan.



$$4Na(r) + 4C_2H_5Cl(l) + Pb(r) \rightarrow 4NaCl(r) + Pb(C_2H_5)_4(l)$$

Tuy nhiên, do gây ô nhiễm nặng nề nên xăng pha chì đã bị hạn chế và bị cấm ở vài nước như ở Mĩ...

Người ta thường dùng các kim loại kiềm làm chất khử trong phòng thí nghiệm.

Ngoài tính khử đã nêu trên, người ta còn sử dụng một số tính chất vật lí của chúng.

Chẳng hạn, natri là chất dẫn điện tốt lại nhẹ vì vậy người ta đã nghĩ đến việc dùng natri làm cáp dẫn điện (đã có sáng kiến nạp natri vào những ống polietilen...).

Hợp kim NaK có độ dẫn nhiệt cao lại ở thể lỏng nên được dùng làm chất trao đổi nhiệt trong các lò phản ứng hạt nhân.

Liti được dùng nhiều trong kĩ thuật, đặc biệt là trong việc chế tạo hợp kim vì chỉ cần thêm một lượng nhỏ liti cũng đủ làm cho hợp kim tốt hơn hẳn. Hợp kim Li – Al là hợp kim siêu nhẹ được dùng nhiều trong kĩ thuật hàng không.

V. MỘT SỐ HỢP CHẤT QUAN TRỌNG CỦA KIM LOẠI KIỀM

1. Hiđroxit của các kim loại kiềm

a) *Tính chất vật lí.* Hiđroxit của các kim loại kiềm là những chất rắn màu trắng mờ, hút ẩm rất mạnh. Chúng nóng chảy ở nhiệt độ tương đối thấp.

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
T_{nc}, ^oC	445	328	360	301	272

http://sachxua.thuvienso.info

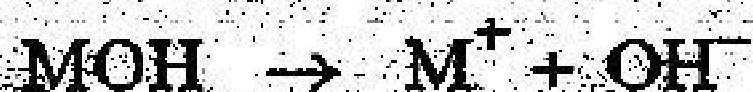
Hiđroxit của các kim loại kiềm rất bền đối với nhiệt, đun nóng lên nhiệt độ cao thì nóng chảy và bay hơi mà không bị phân hủy. Chỉ riêng có LiOH bị phân hủy và tạo thành liti oxit Li_2O.

Các hiđroxit kim loại kiềm đều dễ hòa tan trong nước đồng thời tỏa ra một nhiệt lượng lớn do tạo thành các hiđrat. Chẳng hạn, ở 30°C độ tan của NaOH là 29,8 mol/l, độ tan của KOH là 22,6 mol/l. Riêng LiOH ít tan, độ tan của nó là 5,4 mol/l.

Hiđroxit của các kim loại kiềm còn dễ tan trong rượu như metanol CH_3OH, etanol C_2H_5OH.

b) *Tính chất hóa học*

Khi tan trong nước, hiđroxit của các kim loại kiềm bị phân li hoàn toàn thành ion. So với dung dịch hiđroxit của các kim loại khác có cùng nồng độ, dung dịch hiđroxit kim loại kiềm có nồng độ ion hiđroxit OH^- cao hơn cả do đó chúng là những bazơ mạnh nhất.



$$MOH \rightarrow M^+ + OH^-$$

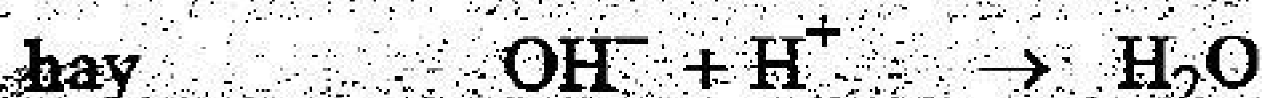
Dung dịch hiđroxit của các kim loại kiềm thể hiện tính chất đặc trưng nhất của ion hiđroxit OH^- :

– Có phản ứng đặc trưng đối với các chất chỉ thị.

– Tương tác dễ dàng với các oxit axit và axit tạo nên muối và nước.



Ví dụ : $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$



hay $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

– Tác dụng với muối của các kim loại nặng tạo thành hiđroxit không tan.

Ví dụ :



$$FeCl_3(aq) + 3NaOH(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(r) + 3NaCl.$$

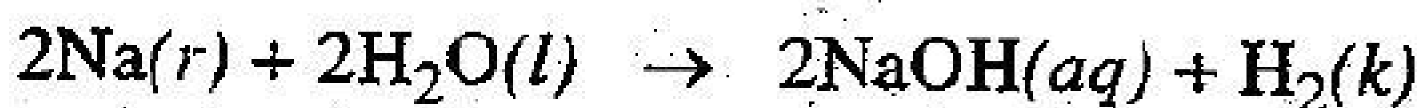
http://sachxua.thuvienso.info

c) *Điều chế*

Muốn điều chế hiđroxit của các kim loại kiềm, có thể dùng các phương pháp sau đây :

+ Phản ứng giữa kim loại và nước

Ví dụ :



$$2Na(r) + 2H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(k)$$

Phương pháp này chỉ dùng để điều chế hiđroxit rất tinh khiết.

+ Dùng canxi hiđroxit tác dụng với dung dịch Na_2CO_3 loãng và nóng.



$$Na_2CO_3(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightleftharpoons 2NaOH(aq) + CaCO_3(r)$$

Đây là phương pháp cổ nhất để điều chế NaOH và KOH, hiện nay vẫn còn được dùng.

+ Ngày nay phương pháp công nghiệp hiện đại là *điện phân dung dịch clorua kim loại kiềm để sản xuất NaOH, KOH đồng thời để sản xuất clo.*

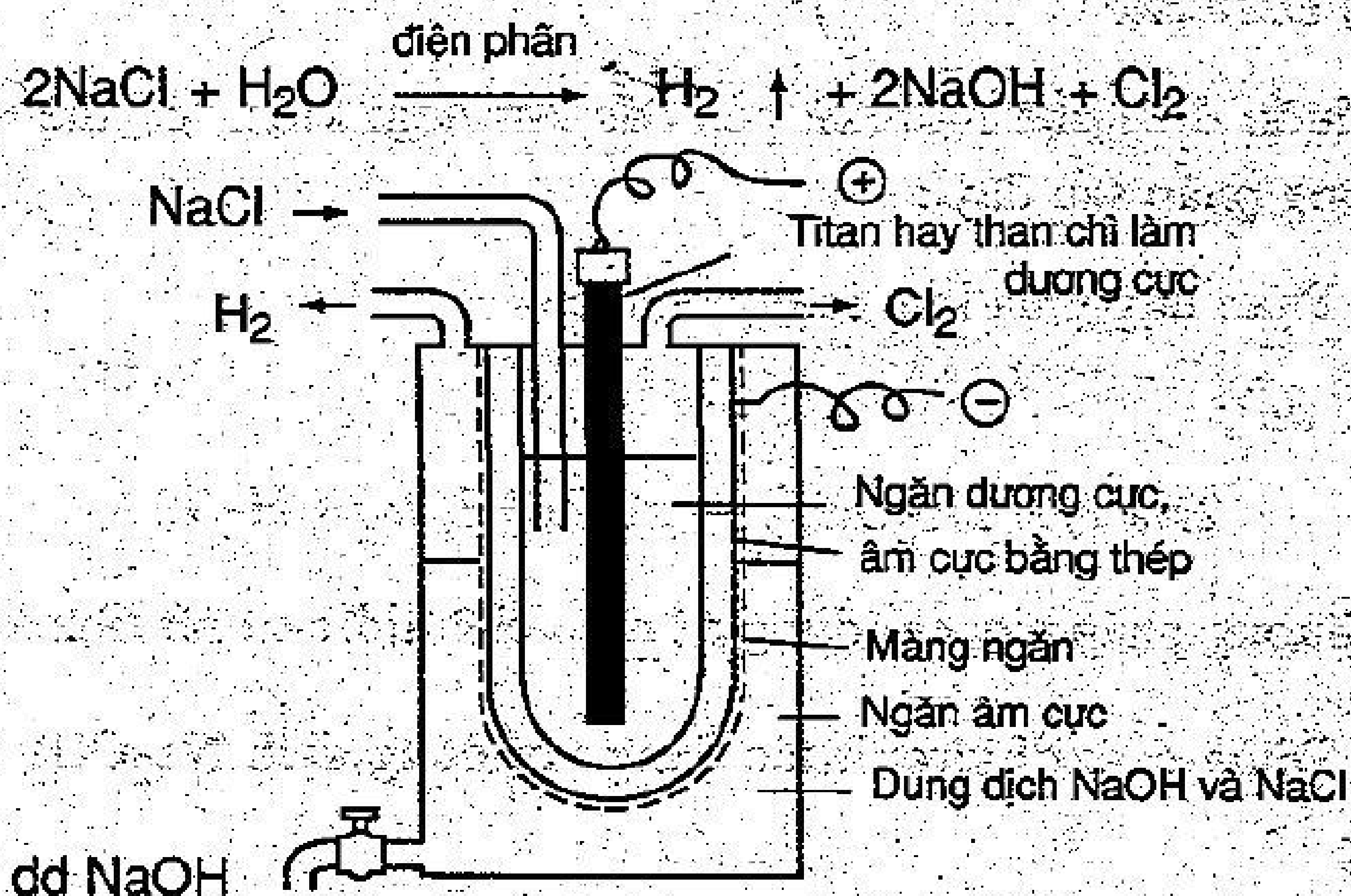
Có ba kĩ thuật điện phân điều chế NaOH trong công nghiệp : điện phân có màng ngăn, điện phân với catôt bằng thủy ngân và điện phân có màng bán thấm.

Điện phân có màng ngăn

Dưới đây là sơ đồ thùng điện phân dung dịch NaCl. Chất điện phân là dung dịch bão hòa muối ăn đã được tinh chế.

Anôt (cực dương) bằng titan hay than chì và catôt (cực âm) bằng sắt. Thùng điện phân được ngăn cách bởi một màng ngăn bằng amiăng để các sản phẩm là Cl_2 và NaOH không tiếp xúc được với nhau.

http://sachxua.thuvienso.info



Hình 15-2a. Điện phân dung dịch NaCl (có màng ngăn)

Các phản ứng điện cực xảy ra như sau :



– Ở anôt : $2Cl^- \rightarrow Cl_2(k) + 2e$ $\qquad E^o = -1,36V$

– Ở catôt có thể xảy ra hai quá trình khử



$$2Na^+ + 2e \rightarrow 2Na \qquad (1) \quad E^o = -2,71V$$



$$2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(k) \ (2) \quad E^o = -0,83V$$

So sánh thế điện cực của hai quá trình cho thấy chỉ có quá trình (2) xảy ra. Do đó phản ứng chung là :



$$2Cl^- + 2H_2O \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(k) + Cl_2(k)$$



hay $\quad 2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân}} 2NaOH + H_2 + Cl_2$

Khi dòng điện đi qua dung dịch muối ăn thì clo thoát ra ở anôt, hiđro thoát ra ở catôt, trong dung dịch còn lại các ion Na^+ và OH^-.

http://sachxua.thuvienso.info

Dung dịch NaOH điều chế được có nồng độ từ 20 – 35% và còn lẫn NaCl. Khi cô dung dịch, muối NaCl lắng xuống tách dần ra khỏi dung dịch.

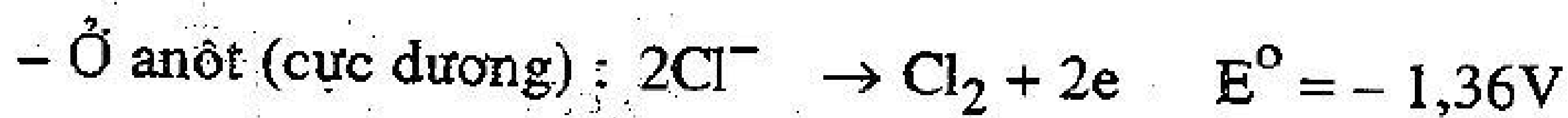
Nhà máy hóa chất Việt Trì, phân xưởng hóa chất nhà máy giấy Bãi Bằng... sản xuất xút theo phương pháp này.

Điện phân với catôt bằng thủy ngân

Phương pháp điện phân dung dịch NaCl có màng ngăn tiêu thụ nhiều điện năng (khoảng từ 2000 đến 2500 kilowatt giờ điện để sản xuất một tấn NaOH), sản phẩm lại không tinh khiết nên người ta áp dụng kĩ thuật điện phân dung dịch NaCl với cực âm bằng thủy ngân để sản xuất dung dịch NaOH đặc hơn và tinh khiết hơn.

Cực dương của thùng điện phân vẫn bằng titan còn cực âm bằng thủy ngân.

Các phản ứng điện cực xảy ra như sau :

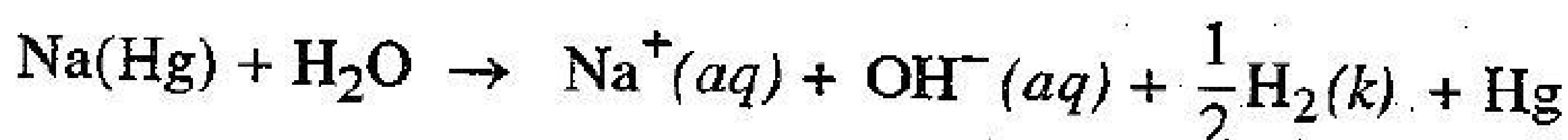


– Ở anôt (cực dương) : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \quad E^o = -1,36V$

– Ở catôt (cực âm) : vì thủy ngân có khả năng tạo hợp kim với kim loại natri (hỗn hống) làm thay đổi thế điện cực của cặp Na^+/Na từ –2,71V đến –1,76V ; lại thêm H^+ khó phóng điện trên điện cực thủy ngân rất nhiều so với khả năng phóng điện trên điện cực sắt. Vì vậy ở đây H^+ không phóng điện mà Na^+ lại phóng điện.



$$Na^+ + e \rightarrow Na(Hg) \qquad E^o = -1,76V$$



$$Na(Hg) + H_2O \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + \frac{1}{2}H_2(k) + Hg$$

Phản ứng chung :



$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} 2NaOH(aq) + H_2 + Cl_2$$

http://sachxua.thuvienso.info

Dung dịch NaOH thu được có nồng độ 70% và chứa một lượng NaCl không đáng kể. Tuy nhiên điều bất lợi là phải dùng một lượng thủy ngân lớn, gây ô nhiễm môi trường nặng nề.

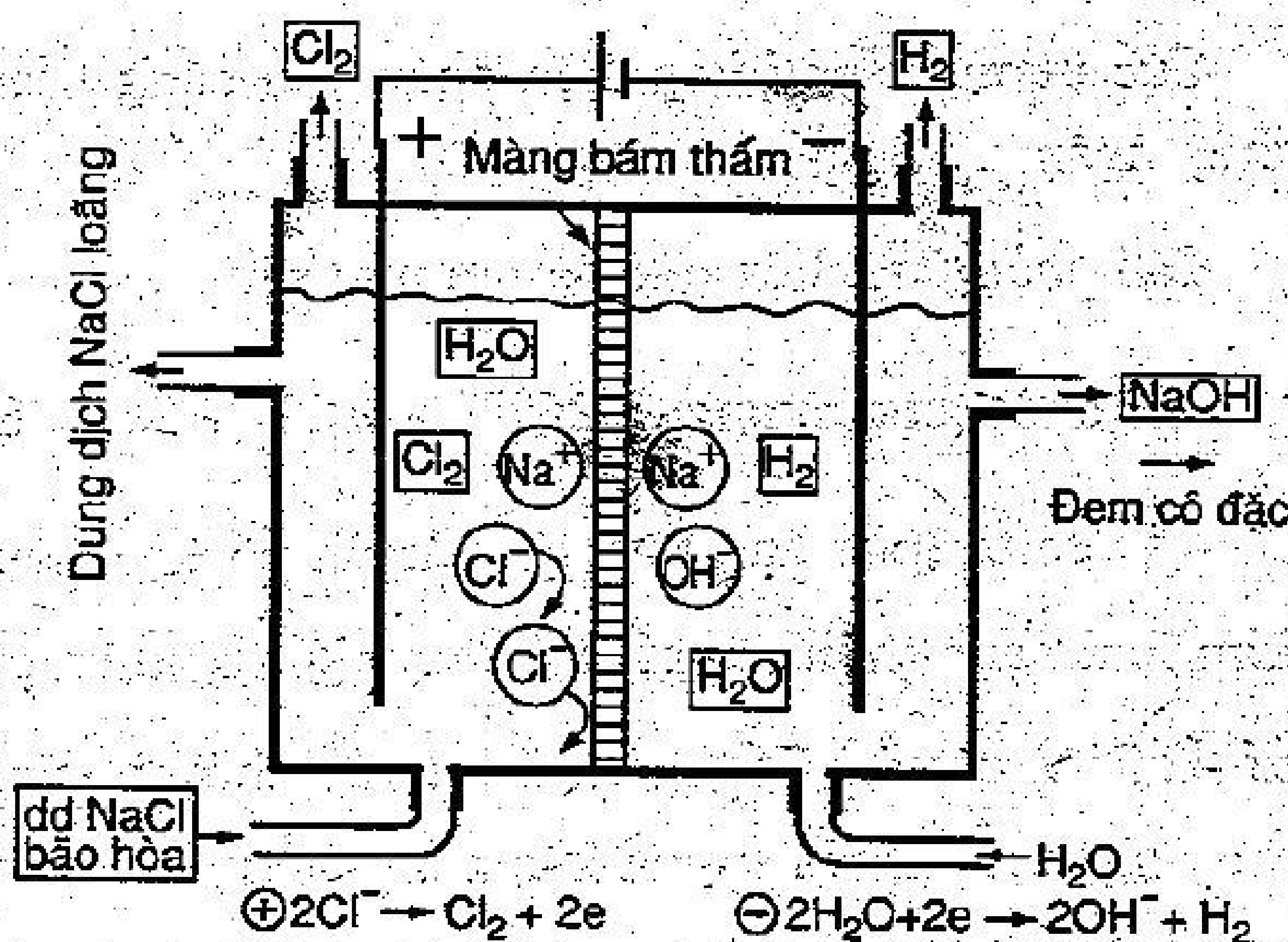
Theo quyết định của khối Cộng đồng châu Âu (EU) thì đến năm 2006 toàn châu Âu sẽ bị cấm sản xuất NaOH theo kĩ thuật này.

Điện phân có màng bán thấm

Từ năm 1981, người ta đã áp dụng rộng rãi kĩ thuật điện phân dùng màng bán thấm để dần thay thế cho hai kĩ thuật điện phân nêu trên.

Anôt và catôt của thùng điện phân cũng giống như trường hợp điện phân có màng ngăn.

Điều khác ở đây là dùng màng bán thấm để chia thùng điện phân làm hai ngăn :



Hình 15-2b. Điện phân dung dịch NaCl (có màng bán thấm)

Ngăn để cực dương đựng dung dịch NaCl.

Ngăn để cực âm đựng nước hay dung dịch NaOH loãng.

Màng bán thấm là một chất polime. Nó chỉ cho cation Na^+ đi qua mà không cho các anion OH^- và Cl^- đi qua.

http://sachxua.thuvienso.info

Khi điện phân :

– Ở ngăn cực dương sinh ra khí clo : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ và còn lại ion Na^+.

– Ở ngăn cực âm sinh ra khí H_2 : $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(k)$ và còn lại ion OH^-.

Ion Na^+ còn lại ở ngăn cực dương đi qua màng bán thấm vào ngăn cực âm chứa ion OH^-.

Phương trình phản ứng chung :



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} 2NaOH + H_2 + Cl_2$$

Dung dịch NaOH lấy ra từ ngăn cực âm có nồng độ từ 25 – 30% và có độ tinh khiết cao (NaCl còn lại không đáng kể).

Ưu điểm nổi bật của phương pháp này là không gây ô nhiễm môi trường như phương pháp dùng màng ngăn (do amiăng) hay như phương pháp điện phân với cực âm bằng thủy ngân (do thủy ngân).

Nhà máy hóa chất Biên Hòa đã dùng kĩ thuật này để sản xuất xút.

d) *Ứng dụng*

Trong số hiđroxit của các kim loại kiềm chỉ có NaOH được dùng trong nhiều ngành công nghiệp, đứng hàng thứ hai sau axit sunfuric.

Chẳng hạn, người ta dùng NaOH nấu xà phòng, phẩm nhuộm, tơ nhân tạo, trong công nghiệp chế biến dầu mỏ, tinh chế các quặng nhôm trong công nghiệp luyện nhôm.

NaOH là một bazơ quan trọng của công nghiệp hóa chất và của phòng thí nghiệm.

http://sachxua.thuvienso.info

Kali hiđroxit được sản xuất với lượng ít hơn. Người ta dùng KOH để sản xuất xà phòng mềm, làm khô các khí và hấp thu khí CO_2 trong việc sản xuất bóng đèn điện.

2. Muối của các kim loại kiềm

Muối của các kim loại kiềm phần lớn là các tinh thể ion và không có màu (trừ trường hợp do màu của các anion gây nên).

Các muối của kim loại kiềm thường có nhiệt độ nóng chảy cao.

Ví dụ :

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
T_{nc}, °C	606	800	768	717	638

Hầu hết các muối của kim loại kiềm *dễ tan* trong nước và trong dung dịch hầu hết các muối đó đều phân li hoàn toàn thành ion. Chỉ có liti tạo ra một số muối ít tan. Ion của các kim loại kiềm bị hiđrat hóa mạnh. Điều đó giải thích tính dễ tan của chúng trong nước.

Người ta đã biết được muối kim loại kiềm của tất cả các axit và các muối quan trọng nhất đã được mô tả cùng với các axit tạo ra chúng (ví dụ các muối halogenua, sunfua, sunfat, nitrat, photphat, cacbonat kim loại kiềm...). Ở đây chỉ hạn chế ở muối NaCl, một nguyên liệu rất quan trọng trong công nghiệp hóa học ; muối hiđrocacbonat và cacbonat kim loại kiềm là những hóa chất rất thông dụng.

Muối natri clorua, NaCl

Natri clorua là một hợp chất ion, không màu, có mạng tinh thể lập phương tâm diện : NaCl có vị mặn dùng làm thức ăn cho người và gia súc nên được gọi là muối ăn. Cơ thể người ta cần muối ăn để duy trì một tỉ lệ không đổi giữa nồng độ các ion Na^+, K^+ và Ca^{2+} trong huyết thanh.

http://sachxua.thuvienso.info

Natri clorua rất dễ tan trong nước và độ tan rất ít thay đổi theo nhiệt độ, trong khi đó độ tan của KCl lại biến đổi nhiều.

Nhiệt độ, ^oC	0	30	50	70	100
Độ tan của NaCl, g/100g nước	35,6	36,0	36,7	37,5	39,1
Độ tan của KCl, g/100g nước	28,5	37,4	42,8	48,3	56,6

Người ta lợi dụng tính chất này để tách NaCl ra khỏi muối KCl từ quặng sinvinit (hỗn hợp KCl.NaCl).

Dung dịch bão hòa NaCl khi đun nóng có thể hòa tan KCl từ quặng sinvinit và khi để nguội sẽ cho KCl kết tinh. Làm như vậy nhiều lần có thể tách riêng NaCl, KCl ra khỏi hỗn hợp của chúng.

Natri clorua là nguyên liệu để điều chế Na, Cl_2, HCl, NaOH và hầu hết các hợp chất của natri và clo.

Trong thiên nhiên, NaCl có trong nước biển (khoảng 3% khối lượng), trong các hồ nước mặn và trong các mỏ muối (có lớp muối dày tới hàng ngàn mét !).

NaCl được khai thác chủ yếu bằng phương pháp cho bay hơi nước biển dưới ánh sáng Mặt Trời hoặc từ các mỏ muối.

Ở nước ta, những vùng nổi tiếng về sản xuất muối ăn và muối có chất lượng cao cho công nghiệp là Sa Huỳnh, Cà Ná, Bạc Liêu...

Muối hiđrocacbonat và muối cacbonat của kim loại kiềm

Có hai loại muối cacbonat kim loại kiềm là hiđrocacbonat $MHCO_3$ và cacbonat trung tính M_2CO_3.

Các muối hiđrocacbonat $MHCO_3$ bền ở nhiệt độ thường, khi đun nóng chúng bị phân hủy thành cacbonat trung tính.

http://sachxua.thuvienso.info



$$2MHCO_3 \xrightarrow{t^o} M_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Các muối cacbonat trung tính M_2CO_3 rất bền với nhiệt độ, chúng nóng chảy mà không bị phân hủy.

Tất cả các muối hiđrocacbonat và cacbonat kim loại kiềm đều tan nhiều trong nước trừ Li_2CO_3 ít tan và $NaHCO_3$ hơi ít tan.

Khi tan trong nước, hiđrocacbonat cho môi trường bazơ rất yếu còn muối cacbonat cho môi trường bazơ tương đối mạnh.



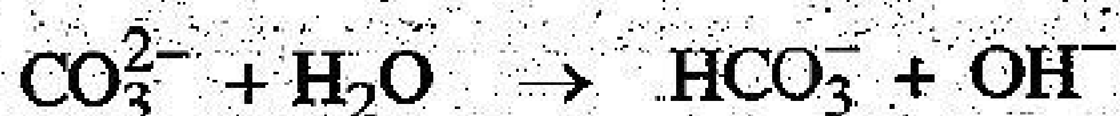
– $NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$



$HCO_3^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2CO_3 \begin{cases} CO_2 \\ H_2O \end{cases}$



– $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$



$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$

Dung dịch Na_2CO_3 1N có pH = 12,3. Người ta dùng Na_2CO_3 để tạo nên một dung dịch có môi trường bazơ tương đối mạnh.

Natri hiđrocacbonat được dùng trong y học (ví dụ dùng làm thuốc muối) và trong công nghiệp thực phẩm.

Natri cacbonat là một hóa chất quan trọng trong công nghiệp thủy tinh, bột giặt, phẩm nhuộm, giấy, sợi ...

Người ta sản xuất natri cacbonat bằng phương pháp Sonvay (Solvay) trong đó natri hiđrocacbonat là sản phẩm trung gian (xem Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 10, T.2, tr. 195).

http://sachxua.thuvienso.info

BÀI TẬP

1. a) Nhận xét về sự thay đổi bán kính nguyên tử của các kim loại kiềm từ Li → Cs.

b) Sự thay đổi bán kính ảnh hưởng đến tính chất vật lí và tính chất hóa học của các kim loại kiềm như thế nào ?

2. Nhận xét về sự thay đổi năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) của các kim loại kiềm. Nguyên nhân của sự thay đổi đó ?

3. Nhận xét về sự thay đổi độ âm điện của các kim loại kiềm. Sự thay đổi đó có xảy ra cùng chiều với sự thay đổi năng lượng ion hóa của chúng không ? Vì sao ?

4. a) Từ giá trị thế điện cực của các kim loại kiềm, có thể suy ra những tính chất gì của chúng ?

b) Nhận xét về sự biến đổi thế điện cực của các kim loại kiềm ?

5. Sự biến đổi thế điện cực ở câu 4b có phù hợp với sự biến đổi năng lượng ion hóa của chúng không ?

– Nếu phù hợp thì vì sao ?

– Nếu không phù hợp thì vì sao ?

6. Viết phương trình phản ứng của các kim loại kiềm với H_2.

7. So sánh bán kính nguyên tử của hiđro với bán kính ion H^+ và bán kính ion H^-.

Tại sao lại có sự khác nhau đó ? Sự khác nhau đó đưa đến những kết quả gì ?

8. Câu khẳng định sau đây có đúng không ?

"Ion hiđrua là một bazơ Bronstet và cũng là một bazơ Liuyts". Nêu dẫn chứng.

http://sachxua.thuvienso.info

9. Bình luận câu : "Tính chất chủ yếu của các hiđrua kim loại kiềm là tính chất của ion hiđrua".

Nêu dẫn chứng. Giải thích.

10. Ứng dụng của các hiđrua kim loại kiềm ?

11. a) Viết phương trình phản ứng xảy ra ở các điện cực khi điện phân NaH nóng chảy.

b) Tính thể tích thoát ra ở anôt khi cho một faraday điện lượng đi qua chất điện phân.

12. Viết phương trình phản ứng của các kim loại kiềm với O_2. Tại sao lại cho những sản phẩm khác nhau như vậy ?

13. Ứng dụng của các oxit kim loại kiềm ? Những ứng dụng đó dựa vào tính chất nào ?

14. Viết phương trình phản ứng chứng tỏ các peoxit, các supeoxit đều là chất oxi hóa mạnh. Tại sao như vậy ?

15. Viết công thức hợp chất hóa học của kim loại kiềm (M) với hai phi kim điển hình của nhóm VIIA, nhóm VIA, nhóm VA và nhóm IVA.

Liên kết trong các hợp chất đó là liên kết gì ? Viết công thức electron của những hợp chất đó.

16. – Viết công thức electron của liti nitrua Li_3N.

– Biết rằng ion N^{3-} là một bazơ Bronstet, hãy viết phương trình phản ứng của Li_3N với nước.

17. Viết phương trình phản ứng của các kim loại kiềm (M) với dung dịch axit loãng và với nước.

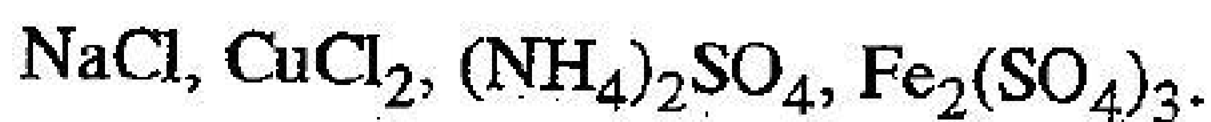
Các phản ứng đó có gì giống nhau ?

http://sachxua.thuvienso.info

18. Tính giá trị ΔH^o ở 25^oC đối với phản ứng giữa các kim loại kiềm (Li, Na, K, Rb) với nước.

Có nhận xét gì về các giá trị đó.

19. Có hiện tượng gì xảy ra khi cho kali tác dụng với dung dịch từng chất sau (viết phương trình phân tử và ion)


$NaCl$, $CuCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$.

20. Tại sao muối của liti (và một vài muối của natri) thường ngậm nước trong khi muối của các kim loại kiềm khác lại thường là muối khan ?

21. Viết cấu hình electron của nguyên tố franxi.

22. Cho 3g hỗn hợp gồm natri và kim loại kiềm X tác dụng với nước. Để trung hòa dung dịch cần 800 ml dd HCl 0,25M.

a) Dựa vào bảng tuần hoàn, gọi tên kim loại X.

b) Tính thành phần khối lượng của hỗn hợp.

23. a) Những bazơ nào gọi là kiềm ?

b) Các phương pháp điều chế NaOH. Phạm vi ứng dụng của mỗi phương pháp.

24. a) Viết phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực trong thùng điện phân dung dịch NaCl bằng phương pháp có màng ngăn.

b) Tính điện áp tối thiểu cần thiết để điện phân dung dịch NaCl theo phương pháp trên (không kể các hiện tượng phụ).

25. Câu hỏi trên đối với phương pháp điện phân dung dịch NaCl với catôt bằng thủy ngân.

26. Câu hỏi trên đối với phương pháp điện phân dung dịch NaCl có màng bán thấm.

http://sachxua.thuvienso.info

27. Nêu những điểm giống nhau và khác nhau trong ba kĩ thuật điện phân dung dịch NaCl để điều chế NaOH. Ưu điểm và nhược điểm của mỗi kĩ thuật đó.

28. Viết phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực và tính điện áp tối thiểu cần thiết để điện phân các chất sau (không tính tới các phản ứng phụ) :

NaBr nóng chảy, dung dịch NaBr, dung dịch $SnBr_2$.

29. a) Viết phương trình phản ứng chứng tỏ rằng dung dịch Na_2CO_3 và dung dịch $NaHCO_3$ có môi trường bazơ.

b) Dựa vào đâu mà biết được rằng dung dịch $NaHCO_3$ có môi trường bazơ yếu hơn dung dịch Na_2CO_3.

30. Viết các phương trình phản ứng xảy ra trong quá trình sản xuất Na_2CO_3 bằng phương pháp Sonvay.

31. Trong công nghiệp sản xuất natri bằng phương pháp điện phân NaCl nóng chảy, người ta dùng điện áp 7,0V và dòng điện 25×10^3 ampe.

a) Tính lượng natri sản xuất ra trong một giờ.

b) Tính năng lượng (theo kilowatt giờ) cần tiêu thu để sản xuất ra lượng natri nói trên.

32. Viết các phương trình phản ứng chứng tỏ muối ăn là nguồn nguyên liệu chủ yếu để điều chế ra hầu hết các hợp chất của natri và clo.

33. Người ta hòa tan 20g kali sunfat vào $150cm^3$ nước rồi đem điện phân. Sau khi điện phân, khối lượng kali sunfat có trong dung dịch là 15%.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra tại các điện cực.

http://sachxua.thuvienso.info

b) Tính thể tích các khí thu được trên các điện cực ở nhiệt độ 20^oC và áp suất là 101,325 Pa.

34. Người ta điện phân dung dịch KI bằng một nguồn điện có điện áp thay đổi và người ta đo hiệu số điện thế U ở hai cực của bình điện phân cũng như cường độ dòng điện qua mạch.

Kết quả được ghi như sau :

U ở hai cực của bình điện phân (V)	0,5	1	1,25	1,5	1,75	1,95	2,0	2,05	2,25	2,5
I (mA)	≈ 0	≈ 0	≈ 0,3	0,6	2,5	12	18	26	64	120

a) Vẽ đường biểu diễn I = f(u)

b) Khi hiện tượng điện phân xảy ra, hiệu điện thế U được biểu diễn theo hệ thức U = E + RI. Xác định E.

c) Trong một thí nghiệm khác, người ta tiến hành trong những điều kiện sau :

– chỉ tạo ra I_2 ở anôt,

– cường độ dòng điện không đổi và bằng $1,2 \times 10^{-2}$A,

– thời gian tiến hành trong 30 phút.

Iot xuất hiện được chuẩn độ bằng dung dịch chứa 10^{-2} mol/l ion thiosunfat và khi cho vào $21,5cm^3$ dung dịch trên thì mất màu iot.

Xác định (gần đúng) số Avogadro (biết rằng $e = 1,6 \times 10^{-19}C$).

35. Dung dịch natri peclorat ($NaClO_4$) được điều chế bằng cách điện phân dung dịch natri clorat ($NaClO_3$).

a) Viết phương trình phản ứng biến đổi ion clorat thành ion peclorat. Phản ứng này xảy ra ở điện cực nào ?

b) Tính điện lượng cần thiết để điều chế 1 mol ClO_4^- biết rằng hiệu suất chỉ đạt 60%.

http://sachxua.thuvienso.info

§2. CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIA (KIM LOẠI KIỀM THỔ)

I. CẤU HÌNH ELECTRON VÀ VỊ TRÍ CÁC KIM LOẠI KIỀM THỔ TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

Các kim loại kiềm thổ thuộc nhóm IIA trong bảng tuần hoàn, gồm các nguyên tố beri (Be), magie (Mg), canxi (Ca), stronti (Sr), bari (Ba) và radi (Ra).

Sau đây là một số đặc điểm của các kim loại kiềm thổ.

ĐẶC ĐIỂM CỦA CÁC KIM LOẠI NHÓM IIA

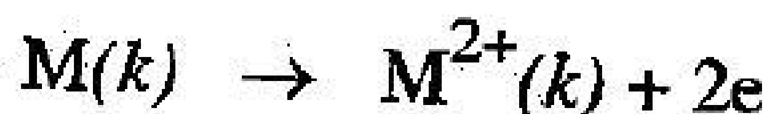
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Số hiệu nguyên tử	4	12	20	38	56	88
Electron lớp ngoài cùng	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Bán kính nguyên tử (Å)	1,11	1,60	1,97	2,15	2,17	2,20
Bán kính ion, M^{2+} (Å)	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	-
Năng lượng ion hóa (kJ/mol)						
$M(k) \rightarrow M^+(k) + e$	899	738	590	549	503	509
$M^+(k) \rightarrow M^{2+}(k) + e$	1757	1451	1145	1064	965	-
Độ âm điện	1,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0
Thế khử chuẩn, E^o (von) $M^{2+}(aq) + 2e \rightarrow M(r)$	- 1,85	- 2,37	- 2,87	- 2,89	- 2,90	- 2,92
Nhiệt độ nóng chảy (^oC)	1283	649	839	770	725	700
Nhiệt độ sôi (^oC)	2484	1105	1484	1384	1640	1140
Khối lượng riêng (g/cm^3)	1,85	1,74	1,55	2,60	3,51	5

http://sachxua.thuvienso.info

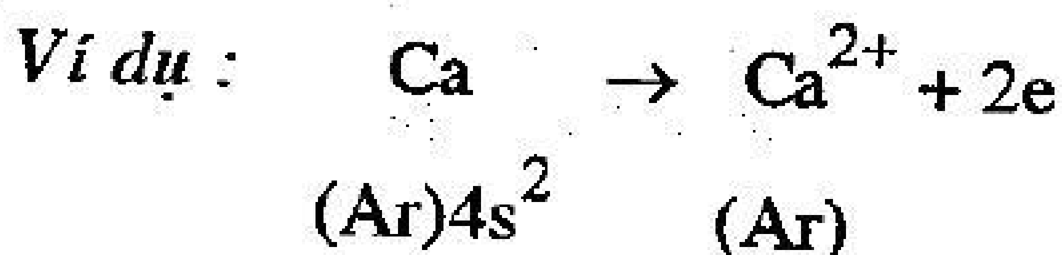
Nhận xét

1. Cấu hình electron

Tất cả các kim loại kiềm thổ đều có hai electron lớp ngoài cùng (ns^2), vì vậy nguyên tử của chúng dễ mất hai electron hóa trị để trở thành ion dương có cấu hình electron của khí hiếm bền vững.



$$M(k) \rightarrow M^{2+}(k) + 2e$$



Ví dụ : $Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e$

$(Ar)4s^2 \quad (Ar)$

2. Số oxi hóa

Năng lượng ion hóa thứ hai (I_2) của các kim loại kiềm thổ lớn hơn năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) khoảng hai lần trong khi đó năng lượng ion hóa thứ ba (I_3) lớn hơn năng lượng ion hóa thứ hai tới ~ 5 lần ! Do đó trong các hợp chất, các kim loại kiềm thổ thể hiện số oxi hóa +2 và hầu như tất cả đều là ion (trừ beri có một số hợp chất cộng hóa trị).

Theo chiều từ Be → Ra, bán kính nguyên tử tăng đều đặn và năng lượng ion hóa giảm đều đặn do đó tính kim loại tăng đều đặn theo chiều từ trên xuống.

3. Thế điện cực

Thế điện cực của các kim loại kiềm thổ có giá trị rất âm (tuy kém âm hơn so với các kim loại kiềm) và giảm đều theo chiều từ Be → Ra.

Vì vậy các kim loại kiềm thổ là những chất khử mạnh trong dung dịch, hơn nữa tính khử tăng theo chiều từ trên xuống dưới.

http://sachxua.thuvienso.info

II. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Tất cả các kim loại kiềm thổ đều có màu trắng bạc hoặc xám nhạt. Trong không khí, beri và magie vẫn giữ được ánh kim do có một lớp oxit mỏng bảo vệ còn các kim loại khác trong nhóm, giống như kim loại kiềm, nhanh chóng bị mờ.

Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của các kim loại kiềm thổ cao hơn so với các kim loại kiềm. Tuy nhiên, sự biến đổi nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi trong nhóm diễn ra không đều đặn vì các kim loại kiềm thổ kết tinh theo những mạng tinh thể khác nhau.

Be Mg	Ca Sr Ba	Ra
mạng lục phương	mạng lập phương tâm diện	mạng lập phương tâm khối

Tỉ khối của các kim loại kiềm thổ lớn hơn khá nhiều so với các kim loại kiềm là do trong tinh thể có nhiều electron hóa trị vì vậy thực hiện liên kết kim loại mạnh hơn.

Tuy nhiên, nếu so với các kim loại khác thì chúng vẫn là các kim loại nhẹ.

Độ cứng

Trong số các kim loại kiềm thổ thì rắn nhất là beri, có thể rạch được thủy tinh (độ cứng 6 – 7), sau đó là magie (độ cứng 2,5), còn các kim loại khác thì mềm hơn.

Ở nhiệt độ thường, beri khá dòn còn khi nung nóng đỏ thì có thể dát mỏng được. Magie có thể rèn và dát mỏng.

Độ dẫn điện của magie và canxi bằng khoảng một phần ba độ dẫn điện của bạc.

III. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Cũng như các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ có khuynh hướng nhường hai electron để chuyển thành ion dương có cấu hình

http://sachxua.thuvienso.info

của khí hiếm. Vì vậy, hầu hết các hợp chất của các kim loại kiềm thổ đều là hợp chất ion (trừ một vài hợp chất của beri).

Sự khác nhau từ nguyên tố đầu nhóm (Be) đến nguyên tố cuối nhóm (Ra) cũng ở mức độ lớn hơn so với nhóm kim loại kiềm.

Be, nguyên tố đầu nhóm có một số tính chất giống nhôm.

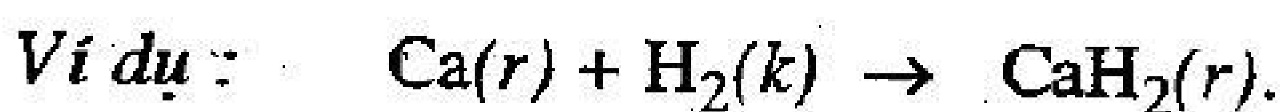
Mg cũng có một vài tính chất khác với các nguyên tố Ca, Sr, Ba.

1. Tác dụng với hiđro

Khi đốt các kim loại kiềm thổ trong khí quyển hiđro khô, trừ Be và Mg còn Ca, Sr, Ba dễ dàng tạo ra các ion hiđrua.



$$M(r) + H_2(k) \rightarrow MH_2(r)$$



Ví dụ : $Ca(r) + H_2(k) \rightarrow CaH_2(r).$

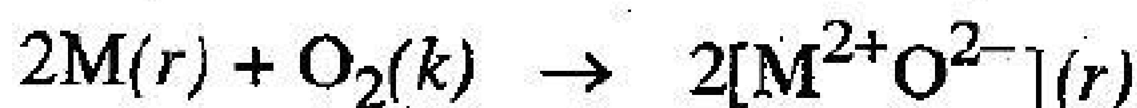
Khi tiếp xúc với nước, các hiđrua này tạo thành dung dịch $M(OH)_2$ và giải phóng hiđro.



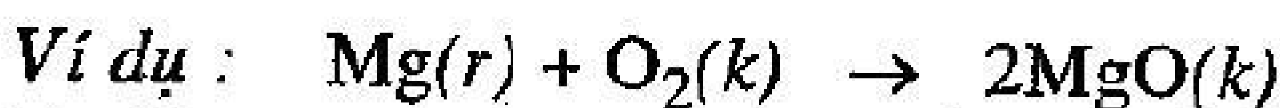
Ví dụ : $CaH_2(r) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(k)$

2. Tác dụng với oxi

Khi đốt nóng, tất cả các kim loại kiềm thổ đều cháy trong không khí tạo ra oxit.



$$2M(r) + O_2(k) \rightarrow 2[M^{2+}O^{2-}](r)$$



Ví dụ : $Mg(r) + O_2(k) \rightarrow 2MgO(k)$

Khi cháy trong không khí, phản ứng trên tỏa nhiệt mạnh và phát ra ánh sáng trắng chói lọi nên magie được dùng làm pháo hoa, chụp ảnh, làm bom cháy...

Trừ BeO, tất cả các oxit của kim loại kiềm thổ đều tác dụng với nước cho dung dịch bazơ.

http://sachxua.thuvienso.info



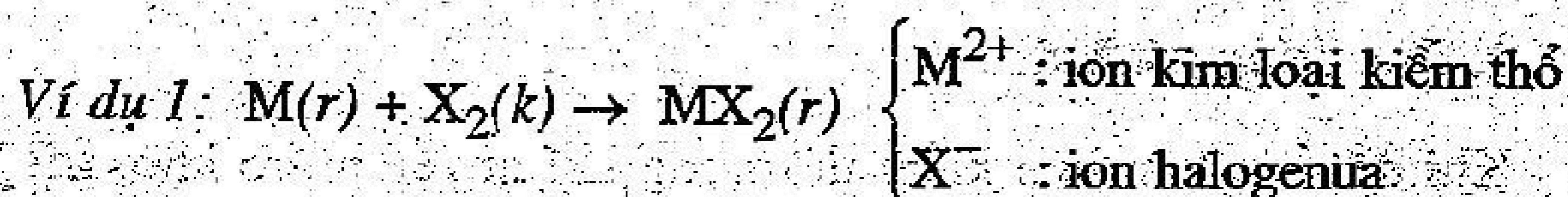
$$MO(r) + H_2O(l) \rightarrow M(OH)_2(aq)$$



Ví dụ : $CaO(r) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$

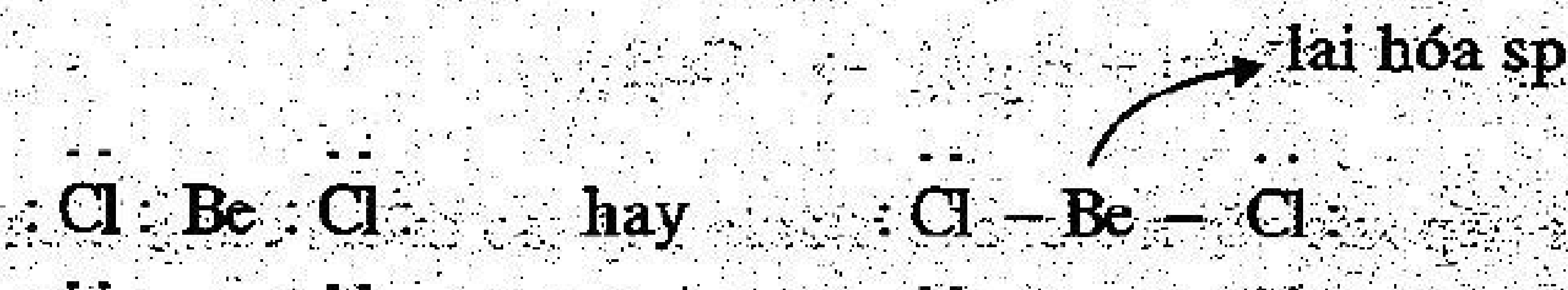
3. Tác dụng với các phi kim khác

Khi đun nóng các kim loại kiềm thổ tác dụng mãnh liệt với các phi kim mạnh như halogen, lưu huỳnh, nitơ... tạo ra muối.



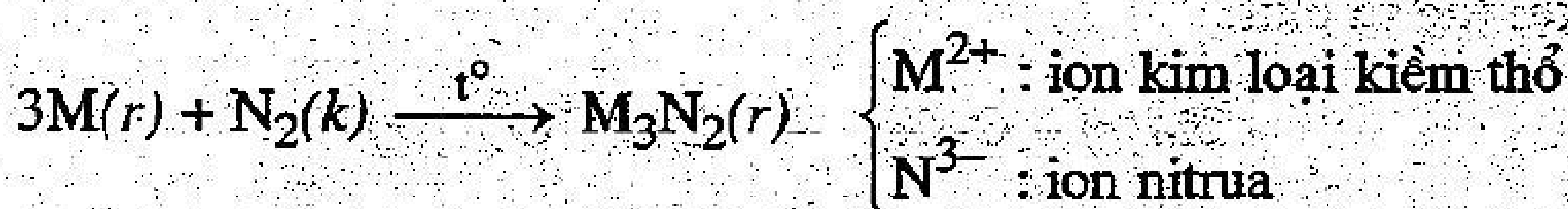
Ví dụ 1: $M(r) + X_2(k) \rightarrow MX_2(r)$ $\begin{cases} M^{2+} : \text{ion kim loại kiềm thổ} \\ X^{-} : \text{ion halogenua} \end{cases}$

Tất cả các muối halogenua đều là hợp chất ion trừ beri clorua $BeCl_2$ có liên kết cộng hóa trị.



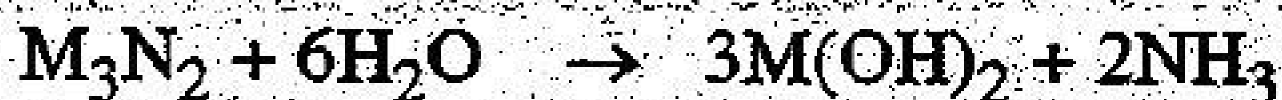
Phân tử $BeCl_2$ có cấu trúc thẳng và không tuân theo quy tắc bát tử.

Ví dụ 2 : Khi đốt cháy kim loại kiềm thổ trong không khí thì ngoài oxit MO còn có các nitrua M_3N_2 được tạo nên. Đó là những hợp chất ion

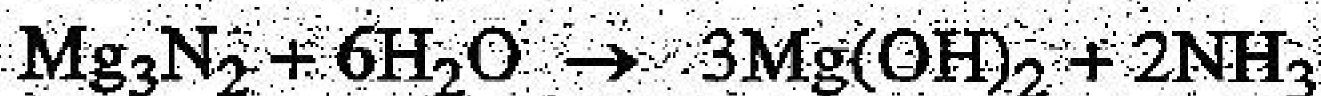


$$3M(r) + N_2(k) \xrightarrow{t^o} M_3N_2(r) \quad \begin{cases} M^{2+} : \text{ion kim loại kiềm thổ} \\ N^{3-} : \text{ion nitrua} \end{cases}$$

Các nitrua kim loại kiềm thổ tác dụng dễ dàng với nước tạo ra hiđroxit và giải phóng amoniac.



$$M_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3M(OH)_2 + 2NH_3$$

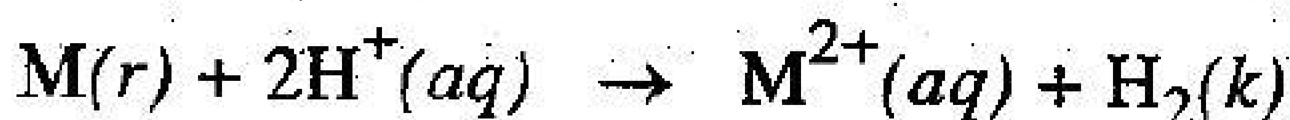


$$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

http://sachxua.thuvienso.info

4. Tác dụng với axit và với nước

Vì thế điện cực của các kim loại kiềm thổ có giá trị rất âm nên chúng có thể khử dễ dàng H^+ trong các dung dịch axit loãng, giải phóng hiđro :



$$M(r) + 2H^+(aq) \rightarrow M^{2+}(aq) + H_2(k)$$

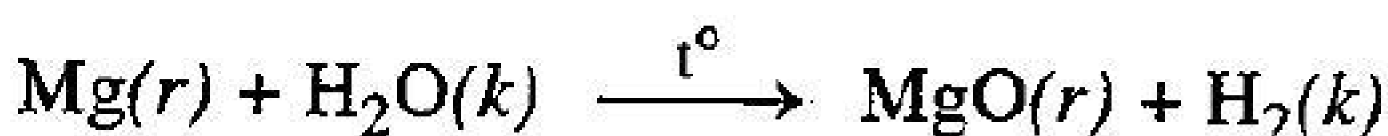
Hơn nữa Ca, Sr, Ba còn tác dụng với nước ở nhiệt độ thường.

Ví dụ :



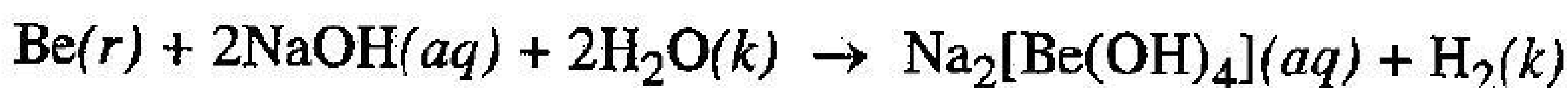
$$Ca(r) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(k)$$

Mg tác dụng với hơi nước ở nhiệt độ cao :



$$Mg(r) + H_2O(k) \xrightarrow{t^o} MgO(r) + H_2(k)$$

Be không tác dụng với nước ngay cả ở nhiệt độ cao. Nó tan trong dung dịch kiềm để tạo thành berilat :



$$Be(r) + 2NaOH(aq) + 2H_2O(k) \rightarrow Na_2[Be(OH)_4](aq) + H_2(k)$$

IV. TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN - ĐIỀU CHẾ - ỨNG DỤNG

1. Trạng thái thiên nhiên - Ứng dụng

Cũng như các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ chỉ tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng ion 2+.

Beri thường gặp trong quặng berin [$3BeSiO_3.Al_2(SiO_3)_3$]. Ở dạng nguyên chất, berin không có màu trong tinh thể, nếu lẫn tạp chất Cr^{3+} thì có màu lục sáng long lanh : đó là ngọc bích, nếu lẫn tạp chất Fe^{2+} và Fe^{3+} thì có màu xanh da trời : đó là ngọc lam.

Beri bền chắc như thép, có nhiệt độ nóng chảy cao lại nhẹ chỉ bằng 1/4 sắt. Vì vậy beri được dùng để chế tạo hợp kim.

Magie đứng hàng thứ tám trong vỏ Trái Đất, tồn tại chủ yếu dưới dạng cacbonat như quặng magiezit ($MgCO_3$), quặng đolomit

http://sachxua.thuvienso.info

($MgCO_3.CaCO_3$). Nó cũng tồn tại trong quặng cacnalit ($MgCl_2.6H_2O$), trong quặng amiăng ($CaMg_3(SiO_3)_4$) và dưới dạng ion Mg^{2+} trong nước biển.

Vì magie rất nhẹ nên phổ biến dùng chế tạo hợp kim với nhôm, mangan... dùng trong kĩ thuật hàng không và xây dựng.

Canxi đứng hàng thứ chín trong vỏ Trái Đất.

Nguồn canxi chủ yếu là ở dạng cacbonat tồn tại trong đá vôi, đá hoa (còn gọi là cẩm thạch), đá phấn.

Canxi kim loại được dùng làm chất khử để điều chế một vài kim loại như urani, thori...

Stronti, bari có trong các quặng cacbonat và sunfat $SrCO_3$, $SrSO_4$, $BaCO_3$, $BaSO_4$.

Cũng như canxi, stronti và bari được sử dụng rất hạn chế. Do có ái lực mạnh với oxi và nitơ nên Sr và Ba, cũng như Ca, được dùng làm chất khử các vết O_2 và N_2 còn sót lại trong các ống chân không.

Khi đốt, các muối của Ca, Sr, Ba tạo ra ngọn lửa màu rực rỡ nên dùng làm pháo hoa và pháo hiệu trong quân sự.

Muối canxi cho màu đỏ.

Muối stronti cho màu đỏ thẫm.

Muối bari cho màu lục nhạt.

Rađi là nguyên tố phóng xạ có trong quặng của urani.

Rađi được dùng trong y học để chữa các khối u.

2. Tác dụng sinh lí của các kim loại kiềm thổ

Các ion Mg^{2+} và Ca^{2+} của nhóm IIA cùng với các ion Na^+, K^+ của nhóm IA chiếm tới 99% tổng số các ion kim loại tồn tại trong

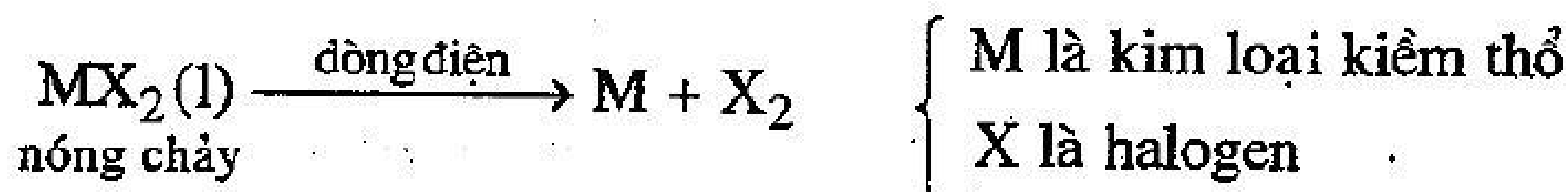
http://sachxua.thuvienso.info

cơ thể con người. Các ion kim loại có vai trò điều tiết các hoạt động của hệ sinh hóa. Chẳng hạn Ca^{2+} có vai trò quan trọng trong quá trình co giãn các bắp thịt và sự đông tụ máu ; nó cũng là thành phần của men răng. Mg^{2+} là ion kim loại trong chất diệp lục.

3. Điều chế các kim loại kiềm thổ

a) *Điện phân các muối halogenua nóng chảy*

Phương pháp chủ yếu điều chế các kim loại kiềm thổ là điện phân muối halogenua nóng chảy.

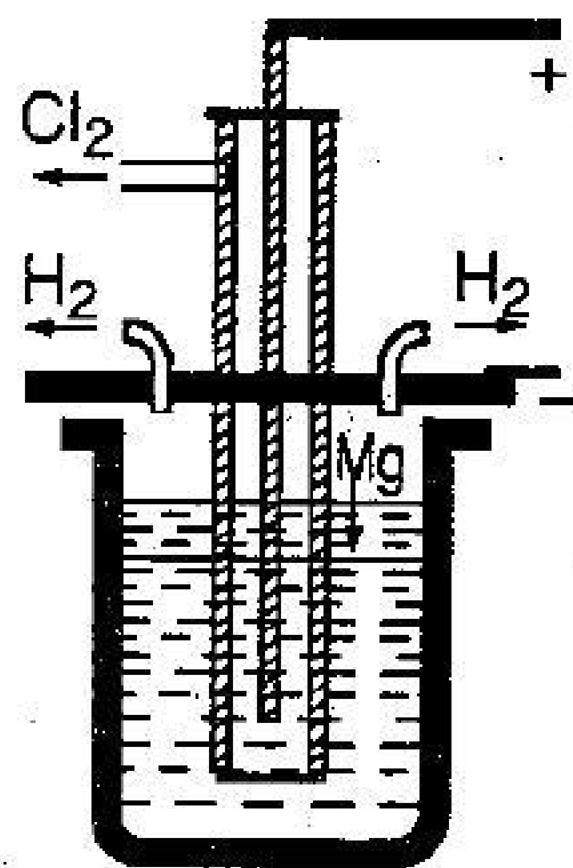


$$\underset{\text{nóng chảy}}{MX_2(l)} \xrightarrow{\text{dòng điện}} M + X_2 \qquad \begin{cases} \text{M là kim loại kiềm thổ} \\ \text{X là halogen} \end{cases}$$

Trong các kim loại kiềm thổ thì Mg có nhiều ứng dụng trong kĩ thuật.

Trong công nghiệp, người ta điều chế Mg bằng phương pháp điện phân $MgCl_2$ hoặc quặng cacnalit khan ($MgCl_2.KCl$) nóng chảy trong thùng điện phân bằng thép đồng thời là cực âm. Cực dương là một thanh than chì đặt trong ống sứ xốp để cho khí clo thoát ra.

Để tránh không khí oxi hóa magie lỏng nổi lên trên chất điện phân, người ta thổi chậm một luồng khí H_2 trên bề mặt của magie lỏng.



Hình 15-3. Điện phân $MgCl_2$ nóng chảy

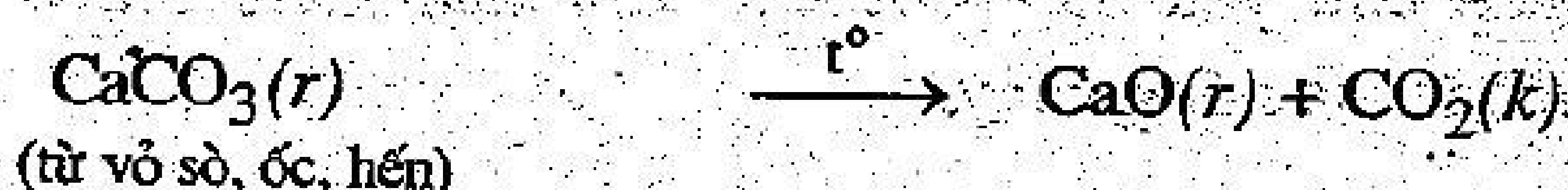
Để có $MgCl_2$, người ta thường chế hóa từ nước biển.

http://sachxua.thuvienso.info

Khai thác magie từ nước biển

Trong nước biển có một lượng lớn ion Mg^{2+} cho nên nước biển là một trong những nguồn cung cấp magie hàng đầu.

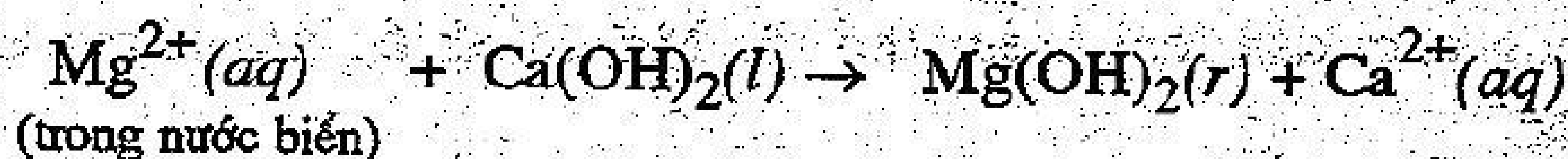
Muốn tách magie ra khỏi nước biển, người ta dựa vào tính ít tan của magie hiđroxit (tích số tan của $Mg(OH)_2$ là $1,5 \times 10^{-11}$). Muốn kết tủa $Mg(OH)_2$, người ta dùng ngay các vỏ sò, ốc, hến, hà... tương đối sẵn trên bờ biển để nung vôi.



$$\underset{\text{(từ vỏ sò, ốc, hến)}}{CaCO_3(r)} \xrightarrow{t^o} CaO(r) + CO_2(k)$$

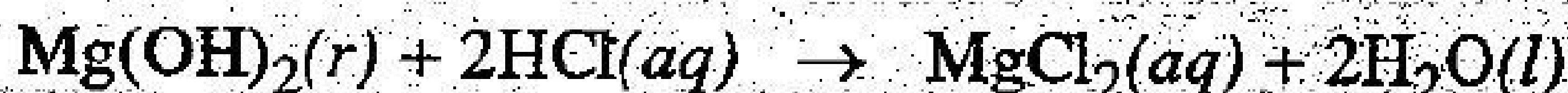


$$CaO(r) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$$



$$\underset{\text{(trong nước biển)}}{Mg^{2+}(aq)} + Ca(OH)_2(l) \rightarrow Mg(OH)_2(r) + Ca^{2+}(aq)$$

Người ta lọc để tách $Mg(OH)_2$ rồi trung hòa bằng axit HCl, một axit rẻ tiền.



$$Mg(OH)_2(r) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

Cho bay hơi nước, làm khô rồi điện phân $MgCl_2$ ở nhiệt độ khoảng 700°C.

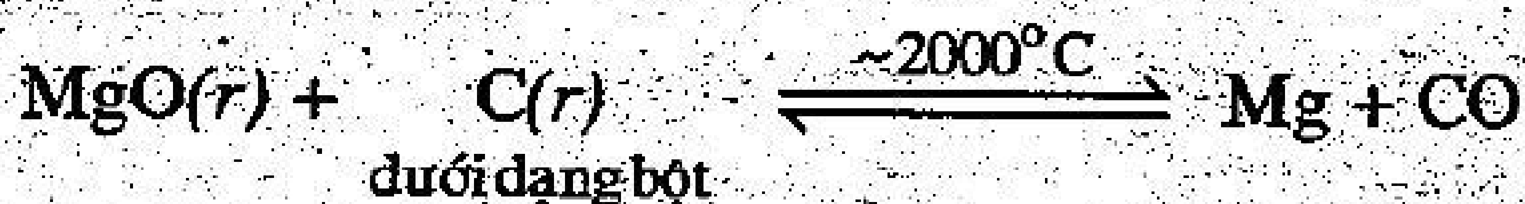


$$MgCl_2\text{(nóng chảy)} \xrightarrow{\text{dòng điện}} Mg(r) + Cl_2(k)$$

Hàng năm, trên thế giới sản xuất ra hàng trăm nghìn tấn magie.

b) *Phương pháp nhiệt*

Theo giản đồ Ellingham đã xét ở trên thì ở nhiệt độ cao, cacbon có thể khử được magie oxit.



$$MgO(r) + \underset{\text{dưới dạng bột}}{C(r)} \xrightleftharpoons{\sim 2000^oC} Mg + CO$$

http://sachxua.thuvienso.info

Đây cũng là một phương pháp quan trọng điều chế magie trong công nghiệp hiện nay.

V. MỘT SỐ HỢP CHẤT QUAN TRỌNG CỦA CÁC KIM LOẠI KIỀM THỔ

1. Một số tính chất chung của hợp chất các kim loại kiềm thổ

a) *Sự nhiệt phân*

Các muối nitrat, cacbonat, hiđroxit của các kim loại kiềm thổ đều bị nhiệt phân tạo thành oxit.

b) *Tính tan*

– Hầu hết các muối halogenua, muối nitrat của các kim loại kiềm thổ đều tan.

– Các muối cacbonat, photphat của các kim loại kiềm thổ đều không tan.

– Các muối sunfat của các kim loại kiềm thổ (trừ $BeSO_4$, $MgSO_4$) đều không tan.

2. Các oxit của các kim loại kiềm thổ, MO

a) Các oxit kim loại kiềm thổ đều có *nhiệt độ nóng chảy cao*.

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
T_{nc}, ^oC	2530	2800	2575	2430	1923
	Kết tinh theo mạng lục phương	Tinh thể ion kết tinh theo mạng lập phương tâm diện			

Do có nhiệt độ nóng chảy cao nên được dùng làm vật liệu chịu nhiệt. Chẳng hạn, MgO được dùng làm gạch chịu lửa vì có nhiệt độ nóng chảy đặc biệt cao lại kém hoạt động.

http://sachxua.thuvienso.info

b) Chúng là những *oxit bazơ*, tác dụng với nước tạo thành hiđroxit và phản ứng phát ra nhiều nhiệt.



$$MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2 \qquad M = Ca, Sr, Ba.$$

3. Hiđroxit của các kim loại kiềm thổ, $M(OH)_2$

Chúng đều là những hợp chất ion gồm M^{2+} và $2OH^-$. Trong dung dịch nước chúng là những bazơ và tính bazơ tăng từ $Be(OH)_2$ → $Ba(OH)_2$.

	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
Tính bazơ	lưỡng tính	bazơ yếu	bazơ mạnh		
Nhiệt độ phân hủy, °C	> 100	> 150	> 400		> 1000

• $Mg(OH)_2$ là bazơ yếu vì vậy nó là thành phần quan trọng của thuốc đánh răng ; nó trung hòa các axit có thể làm hỏng răng. Huyền phù $Mg(OH)_2$ trong nước (thường gọi là sữa magie) dùng để điều trị chứng dư axit trong tiêu hóa.

• $Ca(OH)_2$ được gọi là *vôi tôi*, một chất màu trắng, ít tan trong nước, hấp thụ dễ dàng khí CO_2.

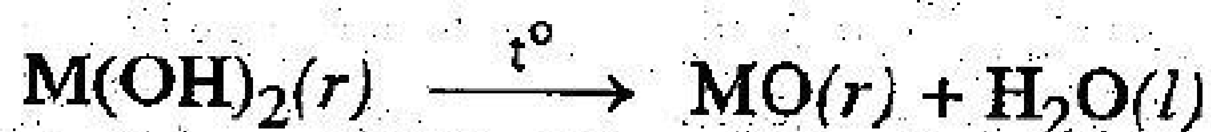


$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$Ca(OH)_2$ là một bazơ rẻ tiền nên được dùng rộng rãi trong công nghiệp để sản xuất NaOH, NH_3, $CaOCl_2$, ...

Khác với hiđroxit của các kim loại kiềm, hiđroxit của các kim loại kiềm thổ đều không bền đối với nhiệt và độ bền tăng từ $Be(OH)_2$ đến $Ba(OH)_2$.

http://sachxua.thuvienso.info



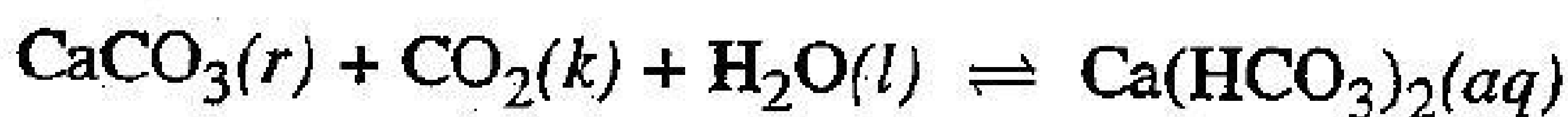
$$M(OH)_2(r) \xrightarrow{t^o} MO(r) + H_2O(l)$$

4. Muối cacbonat của các kim loại kiềm thổ, MCO_3

Các muối cacbonat của các kim loại kiềm thổ đều bị *nhiệt phân* và độ bền tăng lên từ $BeCO_3 \rightarrow BaCO_3$.

	$BeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
Nhiệt độ phân hủy, ^oC	> 100	540	894	1289	1350

Các muối cacbonat của Ca, Sr, Ba *tan trong nước có chứa CO_2* do tạo thành muối hiđrocacbonat tương đối dễ tan.



$$CaCO_3(r) + CO_2(k) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2(aq)$$

Khác với hiđrocacbonat của các kim loại kiềm, các hiđrocacbonat kim loại kiềm thổ chỉ tồn tại trong dung dịch vì khi đun nóng sẽ xảy ra phản ứng nghịch, chúng bị mất khí CO_2 và biến thành muối cacbonat không tan.

Trong các muối cacbonat kim loại kiềm thổ thì quan trọng nhất trong thực tế là canxi cacbonat. Nó được dùng để nung vôi, làm vật liệu xây dựng. Vật liệu trang trí, sản xuất ximăng, luyện gang thép, nấu thủy tinh...

5. Muối nitrat của các kim loại kiềm thổ, $M(NO_3)_2$

Các muối nitrat kim loại kiềm thổ *đều dễ tan* trong nước trừ $Ba(NO_3)_2$ ít tan (tích số tan $T = 4,5 \times 10^{-3}$).

Khi đun nóng ở nhiệt độ cao, các muối nitrat kim loại kiềm thổ đều bị *nhiệt phân* tạo thành oxit kim loại kiềm thổ và oxit của nitơ.

http://sachxua.thuvienso.info

Ví dụ :



$$2Mg(NO_3)_2(r) \xrightarrow{t^o} 2MgO(r) + 4NO_2(k) + O_2(k)$$

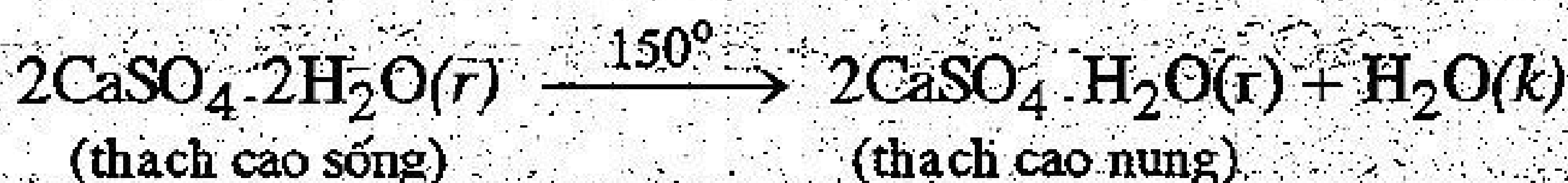
6. Muối sunfat của các kim loại kiềm thổ, MSO_4

Trừ $BeSO_4$ và $MgSO_4$ tan nhiều trong nước còn các sunfat khác rất ít tan.

Trong các muối MSO_4 thì trên thực tế $CaSO_4$ là quan trọng hơn cả.

Trong thiên nhiên canxi sunfat tồn tại dưới dạng thạch cao sống ($CaSO_4.2H_2O$) và dạng thạch cao khan ($CaSO_4$).

Khi nung thạch cao sống thì nó mất một phần nước và biến thành thạch cao nung.



$$\underset{\text{(thạch cao sống)}}{2CaSO_4.2H_2O(r)} \xrightarrow{150^o} \underset{\text{(thạch cao nung)}}{2CaSO_4.H_2O(r)} + H_2O(k)$$

Thạch cao nung là một chất bột màu trắng, khi nhào với nước có khả năng đông cứng nhanh và khi đông cứng thể tích có hơi tăng lên. Lợi dụng tính chất này, người ta dùng đổ khuôn đúc lại các mẫu có nhiều chi tiết tinh vi, dùng nặn tượng, sử dụng trong các công trình xây dựng, dùng trong y học (bó bột...).

Nung lên 200^oC, thạch cao mất nước hoàn toàn, không tan trong nước. Đến 960^oC, canxi sunfat bị phân hủy.



$$2CaSO_4(r) \xrightarrow{960^oC} 2CaO(r) + 2SO_2(k) + O_2(k)$$

VI. NƯỚC CỨNG VÀ CÁCH LÀM MỀM NƯỚC

1. Nước cứng và tác hại

Nước thiên nhiên thường chứa nhiều muối tan của các kim loại như canxi, magie, sắt...

http://sachxua.thuvienso.info

Nước chứa ít ion Ca^{2+}, Mg^{2+} được gọi là nước mềm.

Nước chứa nhiều ion Ca^{2+}, Mg^{2+} được gọi là nước cứng.

Độ cứng của nước dùng để chỉ nồng độ các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}. Có hai loại độ cứng :

– *Độ cứng tạm thời* dùng để chỉ lượng muối hiđrocacbonat của canxi và magie, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$. Sở dĩ gọi như vậy vì khi đun sôi nước thì các muối hiđrocacbonat biến đổi thành các muối cacbonat không tan lắng xuống thành cặn và độ cứng sẽ mất đi.

– *Độ cứng vĩnh cửu* dùng để chỉ lượng muối không kết tủa khi đun sôi, thường là muối sunfat, clorua của canxi và magie.

– *Độ cứng toàn phần* của nước là tổng của độ cứng tạm thời và độ cứng vĩnh cửu.

Người ta quy ước một đơn vị độ cứng ứng với 20mg/l ion Ca^{2+} hoặc 12mg/l ion Mg^{2+} (tức là 0,5 milimol của mỗi kim loại có trong một lít nước).

Nước rất mềm có độ cứng toàn phần nhỏ hơn 1,5 đơn vị.

Nước mềm có độ cứng toàn phần từ 1,5 đến 4 đơn vị.

Nước trung bình có độ cứng toàn phần từ 4 đến 8 đơn vị.

Nước cứng có độ cứng toàn phần từ 8 đến 12 đơn vị.

Nước rất cứng có độ cứng toàn phần lớn hơn 12 đơn vị.

Nước mưa và tuyết hầu như không chứa các muối tan : đó là nước thiên nhiên mềm nhất.

Tác hại của nước cứng

– Khi đun nước lâu ngày trong nồi hơi, rồi sẽ bị phủ một lớp cặn. Một lớp cặn dày 1 mm làm tốn thêm 5% nhiên liệu. Hơn nữa nồi dễ bị rỉ, trở nên kém bền, thậm chí còn có thể gây nổ.

http://sachxua.thuvienso.info

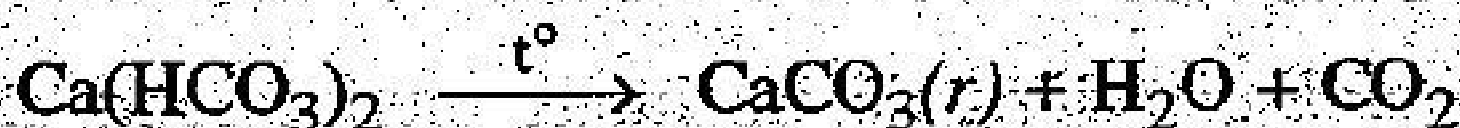
– Các ống nước lâu ngày bị đóng cặn làm giảm lưu lượng của nước, có khi gây tắc ống.

– Khi giặt quần áo, nước cứng tạo với xà phòng những kết tủa khó tan, làm bẩn quần áo, chóng hỏng, ít ra bọt, tốn xà phòng.

2. Cách làm mềm nước

a) *Phương pháp nhiệt* khử độ cứng tạm thời.

Đun sôi nước trước khi dùng.

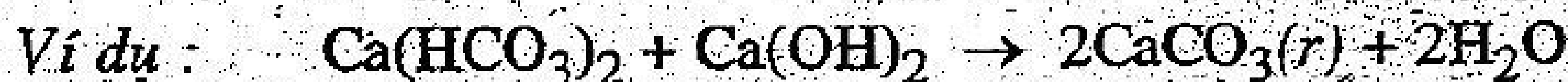


$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^o} CaCO_3(r) + H_2O + CO_2$$

b) *Phương pháp hóa học*

+ *Dùng* $Ca(OH)_2$ (hay NaOH) để khử độ cứng tạm thời.

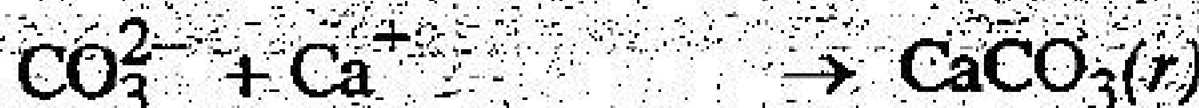
Dùng dung dịch $Ca(OH)_2$ *vừa đủ* để trung hòa muối hiđrocacbonat của magie và canxi đã được xác định trước.



Ví dụ : $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3(r) + 2H_2O$

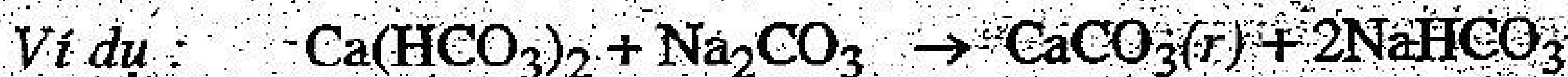


hay $HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

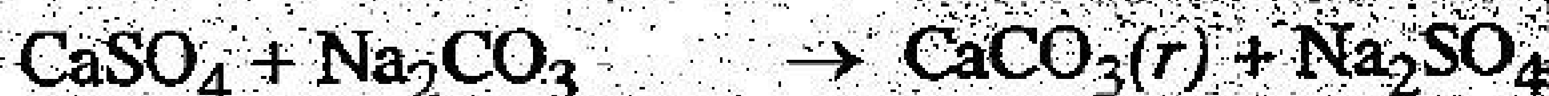


$CO_3^{2-} + Ca^{+} \rightarrow CaCO_3(r)$

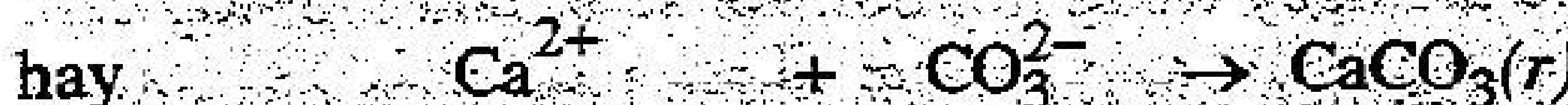
+ *Dùng* Na_2CO_3 (hay Na_3PO_4) để khử độ cứng tạm thời và độ cứng vĩnh cửu.



Ví dụ : $Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3(r) + 2NaHCO_3$



$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3(r) + Na_2SO_4$



hay $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3(r)$

(trong nước cứng) (trong sôđa)

http://sachxua.thuvienso.info

Trên thực tế người ta dùng đồng thời một số hóa chất như $Ca(OH)_2$ lẫn Na_2CO_3 cho vào nước cứng, khuấy đều rồi để lắng trong những bể chứa.

c) *Phương pháp trao đổi ion*

Phương pháp này dựa trên khả năng có thể trao đổi ion của một số chất cao phân tử thiên nhiên và nhân tạo.

Ví dụ người ta dùng *zeolit* là một loại natri silicat. Khi dội nước cứng qua các hạt zeolit, một số ion Na^+ rời khỏi mạng tinh thể silicat đi vào trong nước nhường cho các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} có trong nước cứng vào thế chỗ. Kết quả là các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} bị giữ lại trong mạng tinh thể silicat.

Ngày nay, phương pháp trao đổi ion được dùng rộng rãi để làm mềm nước.

BÀI TẬP

1. a) Viết cấu hình electron của các nguyên tố thuộc nhóm IIA.

b) Vì sao các kim loại kiềm thổ không thể hiện số oxi hóa +1 và +3 ?

2. Dựa vào năng lượng ion hóa, người ta thấy rằng ion Mg^+ dễ được tạo thành hơn ion Mg^{2+}. Tuy vậy trên thực tế không thấy có hợp chất của Mg^+, tại sao ?

3. So sánh các kim loại kiềm thổ và kim loại kiềm về :

a) bán kính nguyên tử,

http://sachxua.thuvienso.info

b) tỉ khối,

c) năng lượng ion hóa thứ nhất,

d) năng lượng ion hóa thứ hai.

Giải thích kết quả so sánh.

4. Nêu khái quát tính chất lí học và hóa học của các kim loại kiềm thổ.

5. So sánh sự biến đổi thế điện cực của các kim loại kiềm thổ và kim loại kiềm.

6. Viết phương trình phản ứng của các kim loại kiềm thổ với H_2, S, NH_3 (gọi M là kim loại kiềm thổ).

7. Viết phương trình phản ứng của các kim loại kiềm thổ với nước, photpho và clo.

8. Viết phương trình phản ứng của các kim loại kiềm thổ với oxi. So sánh với nhóm kim loại kiềm.

9. Bari peoxit là một chất oxi hóa mạnh, nó oxi hóa sắt thành sắt (III) oxit.

Viết phương trình phản ứng.

10. Tính ΔH^o ở 25^oC đối với phản ứng khi cho 1 mol Li, K, Ca tác dụng với nước (theo hệ số tỉ lượng).

Giải thích sự khác nhau của những giá trị đó ?

11. Khi thổi một luồng khí CO_2 qua dung dịch hiđroxit của các kim loại kiềm thổ thì có một lượng nhỏ cacbonat kim loại kết tủa.



$$M(OH)_2(aq) + CO_2(k) \rightarrow MCO_3(r) + H_2O(l)$$

a) Nếu cho luồng CO_2 qua dung dịch chứa 0,10M ion Ba^{2+} và 0,10M Sr^{2+} thì cacbonat của kim loại nào kết tủa trước ?

http://sachxua.thuvienso.info

b) Khi muối thứ hai bắt đầu kết tủa thì tỉ lệ ion thứ nhất còn lại trong dung dịch là bao nhiêu ?

c) Từ kết quả của câu (b) có thể kết luận rằng đó có thể là phương pháp tách các ion Ba^{2+} và Sr^{2+} ra khỏi dung dịch không ?

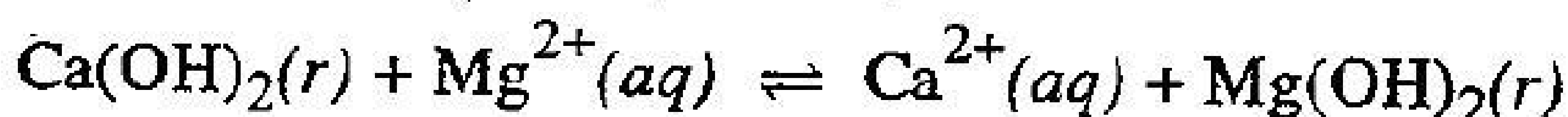
12. Hãy minh họa "quan hệ theo hướng chéo trong bảng tuần hoàn" qua nhóm IIA.

13. Khi hòa tan các oxit của nhóm IIA vào nước sẽ tạo nên những sản phẩm gì ? Viết phương trình phản ứng minh họa tính chất của những sản phẩm đó.

14. Tích số tan của $Ca(OH)_2$ $\quad T = 7,9 \times 10^{-6}$

Tích số tan của $Mg(OH)_2$ $\quad T = 1,5 \times 10^{-11}$

Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



$$Ca(OH)_2(r) + Mg^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + Mg(OH)_2(r)$$

Từ kết quả trên, hãy nói về cơ sở khai thác magie trong nước biển.

15. Người ta điện phân một tấn $MgCl_2$ nóng chảy để sản xuất Mg.

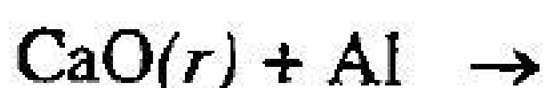
a) Tính khối lượng Mg sản xuất được.

b) Tính khối lượng sản phẩm thu được ở anôt.

c) Số faraday điện lượng đã được dùng trong quá trình trên ?

d) Biết rằng cần 8,4 kilowatt giờ để sản xuất được 500g Mg. Muốn sản xuất 1 mol Mg cần bao nhiêu jun ?

16. Dựa vào giản đồ Ellingham, viết phương trình phản ứng



$$CaO(r) + Al \rightarrow$$

Tính ΔH^o của phản ứng trên.

http://sachxua.thuvienso.info

17. Để chống ô nhiễm môi trường, người ta thường dùng vôi sống nhằm khử khí thải SO_2 tỏa ra từ các xí nghiệp.

a) Viết phương trình phản ứng.

b) Dùng một tấn vôi sống thì khử được bao nhiêu m^3 khí SO_2 ở 30^oC dưới áp suất khí quyển ?

18. Viết phương trình phản ứng và xác định các chất A, B, C... sau :

a) Khi nung rất nóng 1,00g chất rắn A thì sẽ thu được một chất rắn B và một chất khí (khí này gây nên áp suất là 209mmHg trong một bình 450ml ở 25^oC).

b) Cho chất khí này qua một dung dịch $Ca(OH)_2$ thì tạo ra chất rắn C.

c) Nếu cho chất rắn B vào nước thì sẽ tạo ra một dung dịch làm xanh giấy quỳ đỏ.

d) Cho dung dịch HCl loãng vào dung dịch chất B và làm khô thì được chất rắn D. Cho D vào ngọn lửa đèn khí thì thấy có ngọn lửa màu lục.

e) Cuối cùng, nếu cho H_2SO_4 vào dung dịch B thì tạo ra kết tủa E màu trắng.

19. Cho một luồng khí CO_2 qua dung dịch $Ba(OH)_2$

a) – Trường hợp nào trong dung dịch xuất hiện kết tủa ?

– Trường hợp nào không xuất hiện kết tủa ?

Trong mỗi trường hợp trên hãy xét khi để nguội và đun nóng.

Viết phương trình phản ứng và giải thích.

b) Nếu thay dung dịch $Ba(OH)_2$ bằng dung dịch $Ca(OH)_2$ thì có gì khác ?

http://sachxua.thuvienso.info

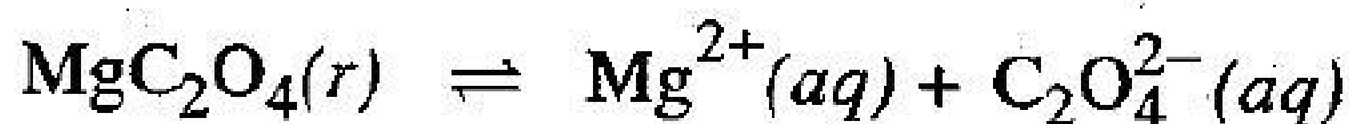
20. Bari sunfat rất ít tan trong nước và có tác dụng cản tia X. Như vậy khi uống "hỗn hợp bari" thì nó không tan trong dạ dày hay trong ruột và nhờ tia X có thể theo dõi hành trình của nó qua bộ máy tiêu hóa.

Nếu cho 100mg $BaSO_4$ vào một lít nước thì khoảng bao nhiêu mg $BaSO_4$ hòa tan trong nước ở 25°C.

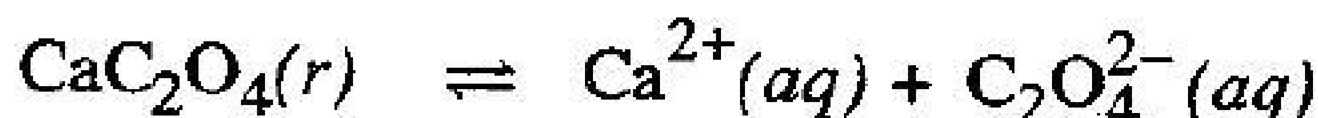
21. Để tách Ca^{2+} và Mg^{2+}, người ta rót dung dịch amoni oxalat $(NH_4)_2C_2O_4$ vào dung dịch chứa 0,020M ion của mỗi kim loại.

Nếu nồng độ của ion oxalat $C_2O_4^{2-}$ được tính toán chính xác thì muối oxalat của mỗi kim loại có thể được kết tủa riêng biệt.

Cân bằng hóa học xảy ra như sau :



$$MgC_2O_4(r) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$



$$CaC_2O_4(r) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

a) Nồng độ của ion oxalat là bao nhiêu để có thể kết tủa tối đa lượng ion Ca^{2+} mà không kết tủa Mg^{2+} ?

b) Khi ion Mg^{2+} bắt đầu kết tủa thì nồng độ ion Ca^{2+} còn lại trong dung dịch là bao nhiêu ?

§3. NHÔM

Nhôm thuộc nhóm IIIA trong bảng tuần hoàn.

Nhóm IIIA gồm các nguyên tố bo (B), nhôm (Al), gali (Ga), indi (In) và tali (Tl).

http://sachxua.thuvienso.info

I. ĐẶC ĐIỂM CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IIIA

Đặc điểm của các nguyên tố nhóm IIIA

	B	Al	Ga	In	Tl
Số hiệu nguyên tử	5	13	31	49	81
Electron lớp ngoài cùng	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Bán kính nguyên tử (Å)	0,88	1,43	1,22	1,62	1,71
Bán kính ion, M^{3+} (Å)		0,50	0,62	0,81	0,95
Năng lượng ion hóa (kJ/mol)					
$M(k) \rightarrow M^+(k) + e$	801	578	576	556	586
$M^+(k) \rightarrow M^{2+}(k) + e$	2427	1817	1971	1813	1961
$M^{2+}(k) \rightarrow M^{3+}(k) + e$	3660	2745	2952	2692	2867
Độ âm điện	2,0	1,5	1,7	1,6	1,6
Thế khử chuẩn, E^o (von) $M^{3+}(aq) + 3e \rightarrow M(r)$	- 0,90	- 1,66	- 0,53	- 0,34	- 0,96
Nhiệt độ nóng chảy (^oC)	2300	660	29,8	156,6	303,5
Nhiệt độ sôi (^oC)	2550	2367	2403	2080	1457
Khối lượng riêng (g/cm^3)	2,34	2,70	5,91	7,31	11,85

Nhận xét

1. Cấu hình electron và số oxi hóa

Tất cả các nguyên tố nhóm IIIA đều có cấu hình electron lớp ngoài cùng là ns^2np^1 (n là số thứ tự lớp electron). Vì vậy, tất cả các nguyên tố trong nhóm đều thể hiện số oxi hóa +3. Tuy nhiên, đối với các nguyên tố Ga, In và Tl còn thể hiện số oxi hóa +1.

http://sachxua.thuvienso.info

2. Sự biến đổi tính chất

Tất cả các đơn chất đều ở trạng thái rắn.

Các tính chất của các nguyên tố nhóm IIIA biến đổi không đều đặn như đối với các nguyên tố nhóm IA và IIA.

– ***Bo***, nguyên tố đầu nhóm là một phi kim. Bo có nhiệt độ nóng chảy rất cao ($2300^{o}C$) vì nó tạo thành mạng tinh thể nguyên tử.

Các nguyên tố khác từ nhôm đến gali tạo thành mạng tinh thể kim loại, có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiều.

– ***Gali*** có nhiệt độ nóng chảy rất thấp, nóng chảy ngay khi đặt vào lòng bàn tay. Nó tồn tại ở trạng thái lỏng trong một khoảng nhiệt độ rất rộng, rộng hơn bất kì chất nào, từ $29,8^{o}C$ đến $2403^{o}C$ nên được dùng làm nhiệt kế ở nhiệt độ cao. Gali cũng được dùng trong kĩ thuật bán dẫn.

– ***Inđi*** là một kim loại mềm, lóng lánh. Hợp kim inđi với bạc và chì là chất dẫn nhiệt tốt. Hầu hết inđi được dùng trong kĩ thuật điện tử.

– ***Tali*** là một kim loại mềm, nặng gần như chì, khá độc và không có ứng dụng thực tế quan trọng.

Nhôm là nguyên tố có tầm quan trọng vượt xa các nguyên tố khác trong nhóm. Sau đây ta chỉ nghiên cứu về nhôm.

II. TÍNH CHẤT VẬT LÍ - HỢP KIM NHÔM

Nhôm là kim loại màu trắng bạc, khá mềm, dễ kéo sợi, dễ dát mỏng, có thể dát được những lá nhôm mỏng tới 0,01mm dùng làm giấy gói thuốc lá, gói thực phẩm.

Một ưu điểm lớn của nhôm là nhẹ, khối lượng riêng $D = 2,7g/cm^3$, chỉ nặng bằng một phần ba sắt cho nên nhôm và những hợp kim của

http://sachxua.thuvienso.info

nhôm được dùng rộng rãi làm vật liệu xây dựng, kĩ thuật hàng không, làm các toa xe, vỏ ôtô v.v...

Nhôm nguyên chất dẫn điện rất tốt. Độ dẫn điện của nhôm bằng 2/3 độ dẫn điện của đồng nhưng khối lượng riêng chỉ bằng 1/3 ($D_{(Cu)} = 8,92 g/cm^3$), do đó một khối lượng nhôm có thể dẫn điện gấp hai lần cùng khối lượng của đồng, vì vậy nhôm dần dần thay thế đồng làm dây dẫn.

Nhôm dẫn nhiệt gấp ba lần sắt, lại không rỉ, nên được dùng rộng rãi làm dụng cụ nhà bếp (xoong, nồi...).

Nhôm có nhiều ưu điểm như đã nêu nhưng vì nó khá mềm lại kém dai nên người ta thường chế tạo hợp kim nhôm với magie, đồng, silic... để tăng độ bền. Sau đây là một vài hợp kim thông dụng :

– *Đuyra* (95% Al, 4% Cu, 1% magie, mangan và silic). Hợp kim đuyra nhẹ bằng 1/3 thép, cứng gần như thép.

– *Silumin* (~ 90% Al, 10% Si) : nhẹ, bền.

– *Almelec* (98,5% Al, còn lại là Mg, Si, Fe) dùng làm dây cáp.

– *Hợp kim electron* (10,5% Al , 83,3% Mg, còn lại là Zn, Mn,...). Hợp kim này chỉ nặng bằng 65% Al lại bền hơn thép, chịu được sự thay đổi đột ngột nhiệt độ trong một giới hạn lớn nên được dùng làm vỏ tên lửa.

III. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Nhôm là một chất khử mạnh. Trong các phản ứng hóa học, nó dễ mất 3 electron lớp ngoài cùng để trở thành ion Al^{3+}.



$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$$

http://sachxua.thuvienso.info

Tuy nhiên, do có điện tích lớn (3+) lại có bán kính nhỏ (0,50Å) nên ion Al^{3+} tạo ra một điện trường mạnh, hút mây electron của các ion tiếp xúc với nó, làm biến dạng chúng (phân cực hóa).

Sự phân cực hóa này làm giảm tính chất ion của liên kết và làm cho liên kết trong các hợp chất của nhôm có một phần tính chất cộng hóa trị.

Sự phân cực hóa ion do Al^{3+} gây ra có ảnh hưởng đến tính chất của liên kết hóa học, đến cấu trúc và tính chất lí hóa học của các hợp chất của nhôm.

1. Tác dụng với các phi kim

Nhôm tác dụng mãnh liệt với các phi kim, điển hình là với các halogen, với oxi...

– Phản ứng với các halogen

Nhôm tự bốc cháy khi tiếp xúc với các halogen



$$2Al + 3X_2 \rightarrow 2AlX_3 \qquad (X = F, Cl, Br, I)$$

Ảnh hưởng của sự phân cực hóa ion của Al^{3+} đối với liên kết hóa học, cấu trúc và tính chất của các halogenua được thể hiện như sau :

	Nhôm florua	Nhôm clorua	Nhôm bromua
Liên kết	Ion	Trung gian giữa liên kết ion và liên kết cộng hóa trị	Cộng hóa trị
	Ion F^- có kích thước rất nhỏ nên hầu như không bị phân cực.	Ion Cl^- có kích thước vừa phải nên bị phân cực một phần	Ion Br^- có kích thước lớn, dễ bị phân cực tạo thành liên kết cộng hóa trị

http://sachxua.thuvienso.info

Cấu trúc		Chất rắn, dễ bị thăng hoa thành các đime (lưỡng phân tử) Al_2Cl_6	
	Tinh thể ion		Có cấu trúc phân tử đơn giản (đime)
Nhiệt độ nóng chảy	1265°C	Thăng hoa ở 180°C	97°C

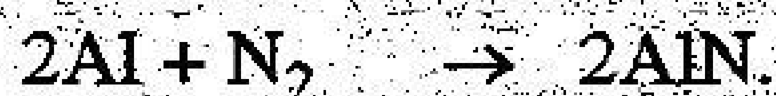
– Phản ứng với oxi. Nhôm oxit

Nhôm phản ứng dễ dàng với oxi và nhanh chóng tạo ra một màng oxit mỏng (không quá 10^{-6}cm) ngăn cản không cho oxi tác dụng sâu hơn. Hơn nữa màng oxit cực kì mỏng này lại rất đặc khít không thấm nước (không xốp như sắt oxit), vì vậy nó bảo vệ cho nhôm chống được sự ăn mòn.

Bột nhôm cháy trong không khí cho ngọn lửa sáng chói và phát ra một nhiệt lượng lớn tạo ra nhôm oxit và một lượng nhỏ nitrua :



$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 \qquad \Delta H^o = -(2 \times 1675,7kJ)$$



$$2Al + N_2 \rightarrow 2AlN.$$

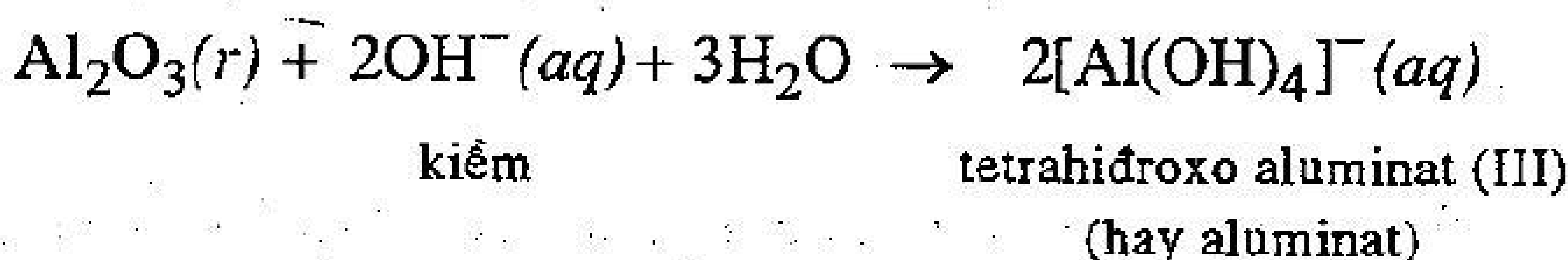
Nhôm oxit thường được coi là hợp chất ion trong đó có các ion Al^{3+} và O^{2-}. Thực ra, do ion Al^{3+} phân cực hóa ion O^{2-} nên liên kết ở đây có một phần đáng kể tính chất cộng hóa trị. Hơn nữa ion Al^{3+} và O^{2-} lại có kích thước nhỏ làm cho liên kết trong hợp chất Al_2O_3 càng bền vững. Do vậy nhôm oxit có nhiệt độ nóng chảy rất cao (2050°C) và không tan trong nước.

http://sachxua.thuvienso.info

Tính chất trung gian của liên kết (ion/cộng hóa trị) còn thể hiện ở *tính chất lưỡng tính* của nhôm oxit. Nó tan chậm trong dung dịch axit loãng và kiềm loãng:

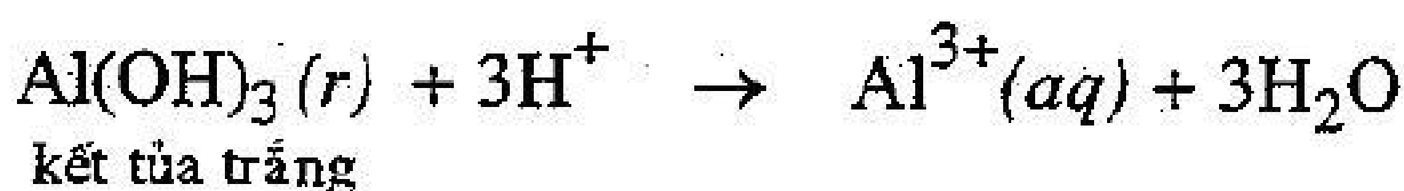


$$Al_2O_3(r) + \underset{\text{axit}}{6H^+(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2O$$

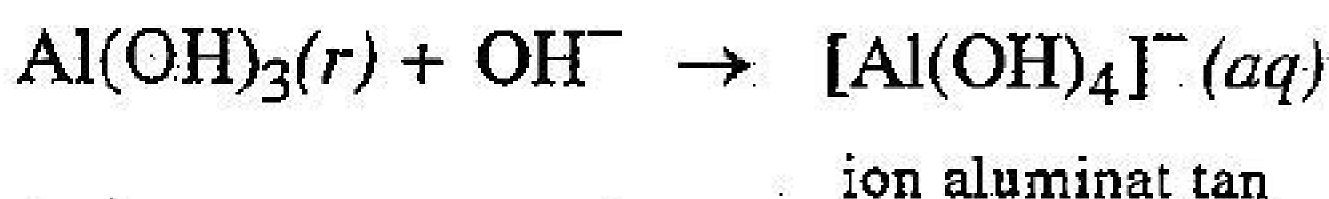


$$Al_2O_3(r) + \underset{\text{kiềm}}{2OH^-(aq)} + 3H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{tetrahiđroxo aluminat (III)}\\\text{(hay aluminat)}}}{2[Al(OH)_4]^-(aq)}$$

Cũng như nhôm oxit, nhôm hiđroxit có tính lưỡng tính



$$\underset{\text{kết tủa trắng}}{Al(OH)_3(r)} + 3H^+ \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3H_2O$$



$$Al(OH)_3(r) + OH^- \rightarrow \underset{\text{ion aluminat tan}}{[Al(OH)_4]^-(aq)}$$

Nhôm oxit trong thiên nhiên tồn tại cả ở dạng hiđrat, cả ở dạng khan. Dạng hiđrat trong quặng boxit ($Al_2O_3.2H_2O$). Dạng khan khá hiếm : đó corunđun, hồng ngọc, bích ngọc.

– Corunđun là tinh thể trong suốt, không màu, cực kì rắn, được dùng làm đá mài, giấy ráp...

– Hồng ngọc (rubi) : trong tinh thể Al_2O_3, nếu có một số ion Al^{3+} được thay bằng Cr^{3+} thì sẽ có hồng ngọc. Hồng ngọc được dùng làm đồ nữ trang, chân kính đồng hồ,...

– Bích ngọc (saphia) : nếu trong tinh thể Al_2O_3 có lẫn tạp chất Fe^{2+} hoặc Ti^{4+} thì sẽ có bích ngọc.

2. Phản ứng với oxit kim loại

Ví dụ phản ứng giữa bột nhôm và sắt oxit.



$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3 \qquad \Delta H^o = -(2 \times 252kJ)$$

http://sachxua.thuvienso.info

Nhiệt độ của phản ứng lên tới gần 3000°C làm nhôm oxit nóng chảy. Đó là phản ứng nhiệt nhôm, thường được dùng để điều chế một lượng nhỏ sắt nóng chảy hàn đường ray.

Theo giản đồ Ellingham, người ta có thể dùng phương pháp nhiệt nhôm để điều chế một số kim loại khó nóng chảy như crom, mangan... từ oxit của chúng.

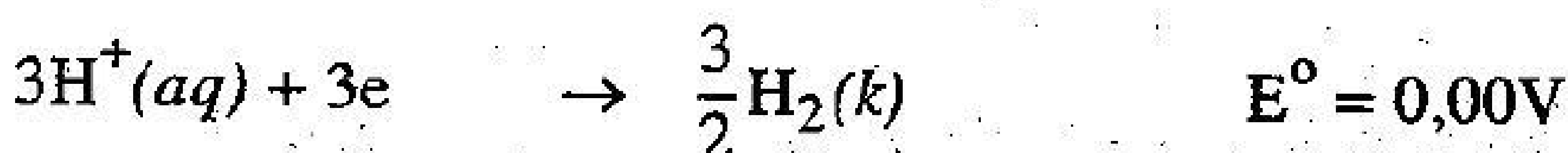
3. Phản ứng với axit, với nước, với bazơ. Muối của nhôm

– Với axit

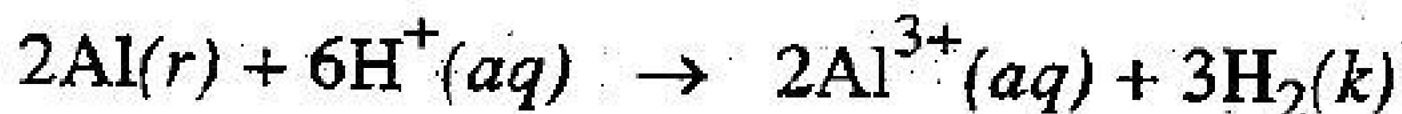
Do có thế điện cực rất âm nên nhôm tan nhanh trong axit loãng, giải phóng hiđro.



$$Al^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Al(r) \qquad E^o = -1,66V$$



$$3H^{+}(aq) + 3e \rightarrow \frac{3}{2}H_2(k) \qquad E^o = 0,00V$$



$$2Al(r) + 6H^{+}(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(k)$$

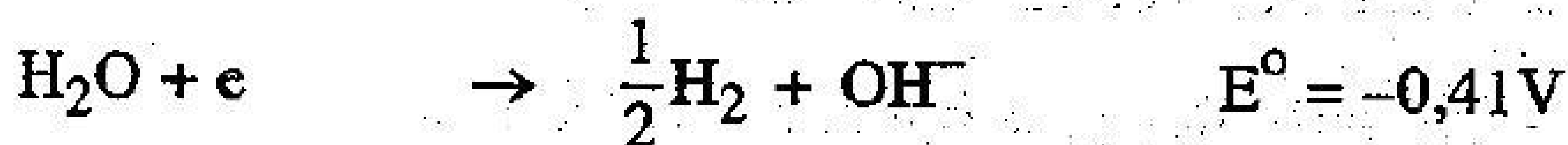
Hai axit H_2SO_4 và HNO_3 đặc, nguội không những không hòa tan nhôm mà còn làm cho nó thụ động, nghĩa là sau khi ngâm vào hai axit trên, nó không bị hòa tan trong H_2SO_4 và HNO_3 loãng nữa.

– Với nước

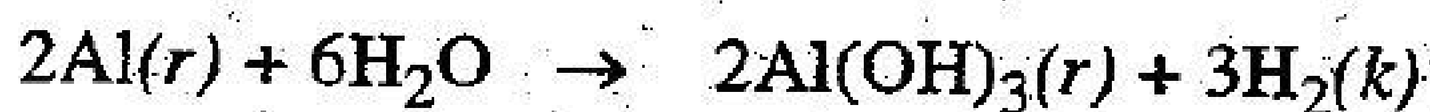
Vì có lớp oxit mỏng và đặc khít bảo vệ nên nhôm hầu như trơ với nước. Nhưng nếu phá bỏ lớp oxit đó (ví dụ tạo thành hỗn hống Al – Hg) thì nhôm sẽ tác dụng với nước ở nhiệt độ thường vì :



$$Al^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Al(r) \qquad E^o = -1,66V$$



$$H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad E^o = -0,41V$$



$$2Al(r) + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3(r) + 3H_2(k)$$

http://sachxua.thuvienso.info

– Với bazơ

Nhôm là nguyên tố lưỡng tính : chẳng những nó tác dụng với axit mà còn tác dụng với bazơ. Nó tan trong dung dịch natri hiđroxit nóng tạo thành hiđro và natri hiđroxo aluminat (III).



$$Al(r) + OH^-(aq) + 3H_2O \rightarrow [Al(OH)_4]^-(aq) + \frac{3}{2}H_2(k)$$

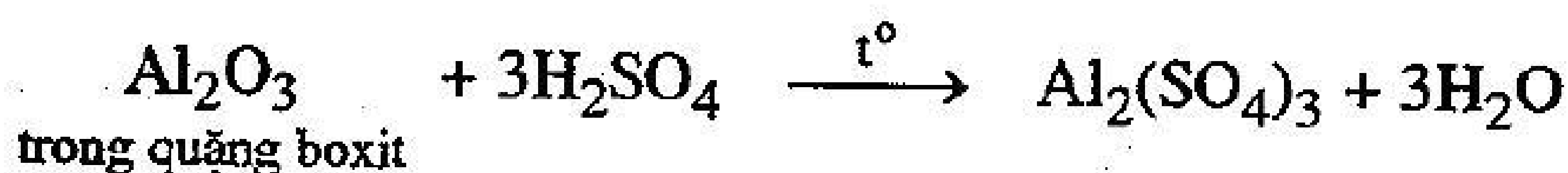
Phản ứng của nhôm với dung dịch axit và kiềm loãng ban đầu xảy ra rất chậm nhưng dần dần, khi lớp oxit bảo vệ bị phá vỡ thì phản ứng trở nên mạnh mẽ và dung dịch nóng lên.

Vì các dung dịch kiềm ăn mòn nhôm nên nếu nấu nước tro hay rửa nồi, xoong nhôm bằng sôđa (Na_2CO_3) thì nồi chóng bị thủng.

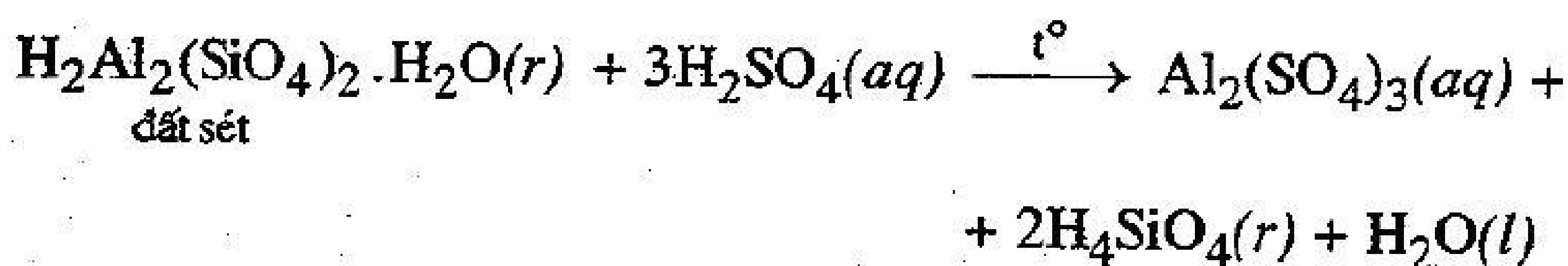
– Muối của nhôm

Trong các muối của nhôm thì nhôm sunfat $Al_2(SO_4)_3$ có nhiều ứng dụng thực tế hơn cả.

Công nghiệp sản xuất nhôm sunfat bằng cách nấu nóng quặng boxit hoặc đất sét với H_2SO_4 đặc.



$$\underset{\text{trong quặng boxit}}{Al_2O_3} + 3H_2SO_4 \xrightarrow{t^o} Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



$$\underset{\text{đất sét}}{H_2Al_2(SiO_4)_2.H_2O(r)} + 3H_2SO_4(aq) \xrightarrow{t^o} Al_2(SO_4)_3(aq) +$$

$$+ 2H_4SiO_4(r) + H_2O(l)$$

$Al_2(SO_4)_3$ có khả năng kết hợp với muối kiềm sunfat để tạo ra muối kép gọi là phèn nhôm có công thức chung là :



$$M^I_2SO_4.M^{III}_2(SO_4)_3.24H_2O$$

trong đó M^I là ion các kim loại Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4^+

M^{III} là ion các kim loại Al, Fe, Cr, Mn.

http://sachxua.thuvienso.info

Phèn nhôm – kali được gọi là phèn chua có công thức như sau :



$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ hay viết gọn hơn :

$KAl(SO_4)_2.12H_2O$

Phèn chua được dùng rộng rãi trong công nghiệp giấy để làm cho giấy cứng hơn và không thấm nước.

Phèn chua cũng được dùng để làm trong nước. Khi nước được "đánh phèn" thì nhôm hiđroxit mới sinh ở dạng keo kéo theo các chất vẩn đục lắng xuống làm trong nước.

Cũng với lí do trên, phèn chua và nhôm sunfat còn được dùng làm chất "cắn" màu trong công nghệ nhuộm vải sợi, thuộc da...

4. Phản ứng của dung dịch Al^{3+}

Khi hòa tan các muối nhôm vào trong nước, các ion Al^{3+} lập tức hút đầu âm của phân tử nước có cực để tạo thành ion hexaquơ nhôm (III) : $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ thường được viết đơn giản là Al^{3+}*(aq)*.

Như đã nêu ở trên, do ion Al^{3+} có điện tích lớn và bán kính nhỏ nên tạo ra một điện trường mạnh hút electron trong liên kết O – H về phía mình làm cho phân tử H_2O trực tiếp liên kết với Al^{3+} trong ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ trở thành chất cho proton (axit). Trong dung dịch, các phân tử nước tự do tác dụng như một bazơ (nhận proton) và cân bằng được thiết lập như sau :

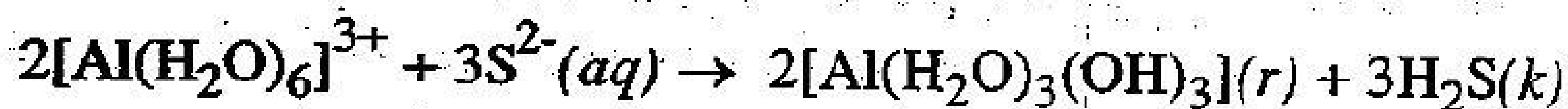


$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH^-)]^{2+} + H_3O^+$$

Do kết quả trên nên dung dịch muối Al^{3+} có môi trường axit (dung dịch muối của các ion Cu^{2+}, Fe^{3+} ... cũng có tính axit).

http://sachxua.thuvienso.info

Khi cho vào dung dịch muối $Al^{3+}(aq)$ các bazơ mạnh hơn nước như S^{2-} hay CO_3^{2-} ... các ion H^+ trong ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ bị tách ra nhiều hơn và tạo thành nhôm hiđroxit kết tủa.



$$2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3S^{2-}(aq) \rightarrow 2[Al(H_2O)_3(OH)_3](r) + 3H_2S(k)$$

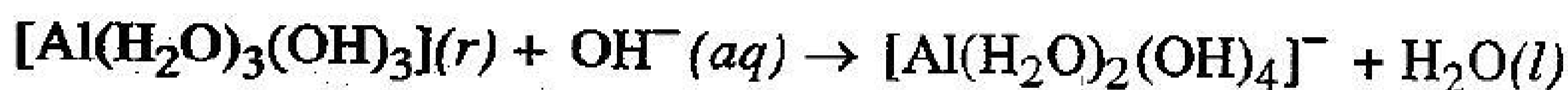
Khi cho NaOH*(aq)* (một bazơ mạnh hơn H_2O, S^{2-}, CO_3^{2-}) vào dung dịch muối Al^{3+} cũng xảy ra phản ứng tương tự.



$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-(aq) \rightarrow [Al(H_2O)_3(OH)_3](r) + 3H_2O(k)$$

Kết tủa trắng

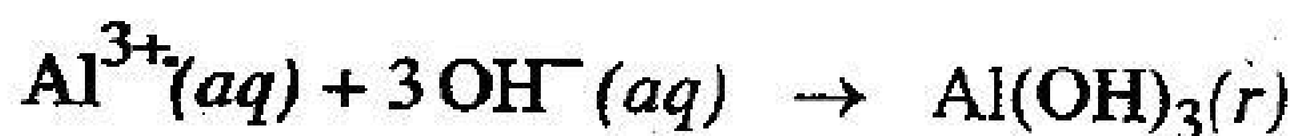
Khi cho dư NaOH*(aq)*, các proton lại bị tách ra nhiều hơn và tạo thành anion tan trong nước.



$$[Al(H_2O)_3(OH)_3](r) + OH^-(aq) \rightarrow [Al(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_2O(l)$$

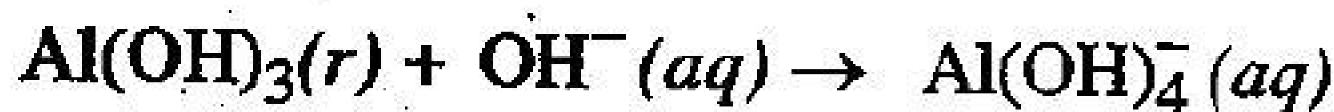
kết tủa trắng — dung dịch trong, không màu

Phản ứng của ion Al^{3+} trong dung dịch với NaOH*(aq)* thường được viết đơn giản hơn như sau (tuy nhiên, kém chính xác hơn) :



$$Al^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_3(r)$$

Kết tủa trắng



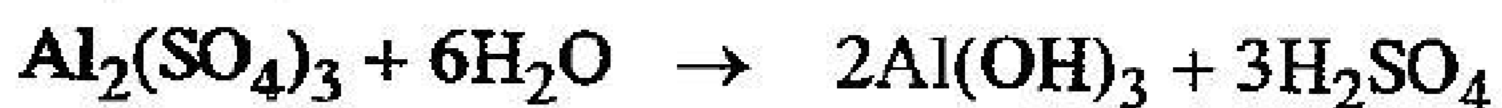
$$Al(OH)_3(r) + OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_4^-(aq)$$

dung dịch trong, không màu

Ghi chú.

Các phản ứng axit - bazơ (theo Bronstet) nêu trên có thể coi như phản ứng thủy phân của muối nhôm.

Ví dụ :



$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

http://sachxua.thuvienso.info

$Al_2(SO_4)_3$ là muối của axit mạnh (H_2SO_4) và bazơ yếu ($Al(OH)_3$) bị thủy phân cho dung dịch có môi trường axit. Như vậy, ta cũng thu được kết quả như trên.

(Xem Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học lớp 10, tập 1, trang 270 - 272 phần Áp dụng thuyết proton của Bronstet và sự thủy phân của các muối).

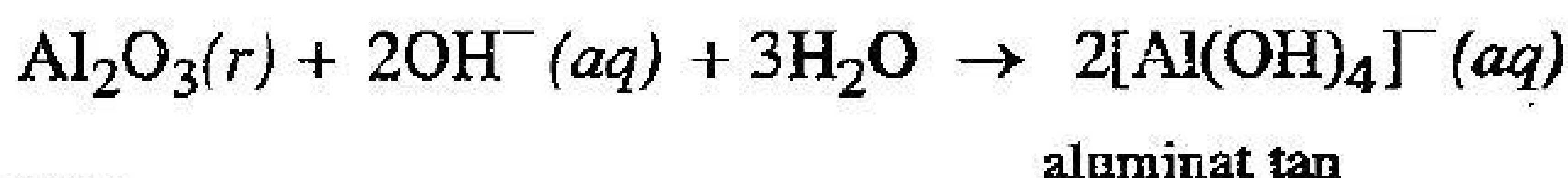
IV. SẢN XUẤT NHÔM

Trong công nghiệp, nhôm được sản xuất bằng phương pháp điện phân nhôm oxit nóng chảy.

Nhôm oxit được lấy từ quặng boxit. Ngoài nhôm oxit ngậm nước $Al_2O_3.2H_2O$, trong quặng còn chứa nhiều tạp chất như sắt (III) oxit, silic oxit...

Tính chất lưỡng tính của Al_2O_3 là cơ sở chính của việc tinh chế quặng.

Khi nấu quặng boxit với dung dịch NaOH đặc, Al_2O_3 và SiO_2 bị hòa tan, còn lại là Fe_2O_3 và các chất có tính bazơ.



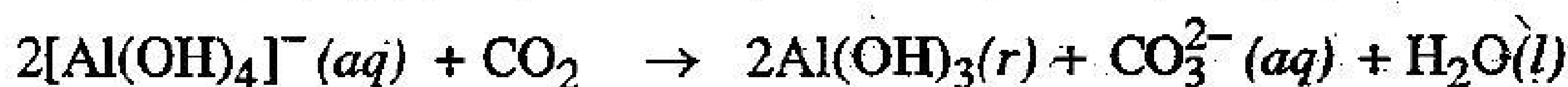
$$Al_2O_3(r) + 2OH^-(aq) + 3H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq)$$

aluminat tan



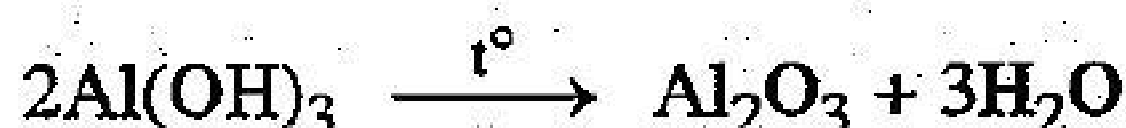
$$SiO_2 + 2OH^-(aq) \rightarrow SiO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Người ta lọc để loại bỏ các chất không tan như Fe_2O_3..., sau đó pha loãng dung dịch và sục khí CO_2 vào để kết tủa nhôm hiđroxit.



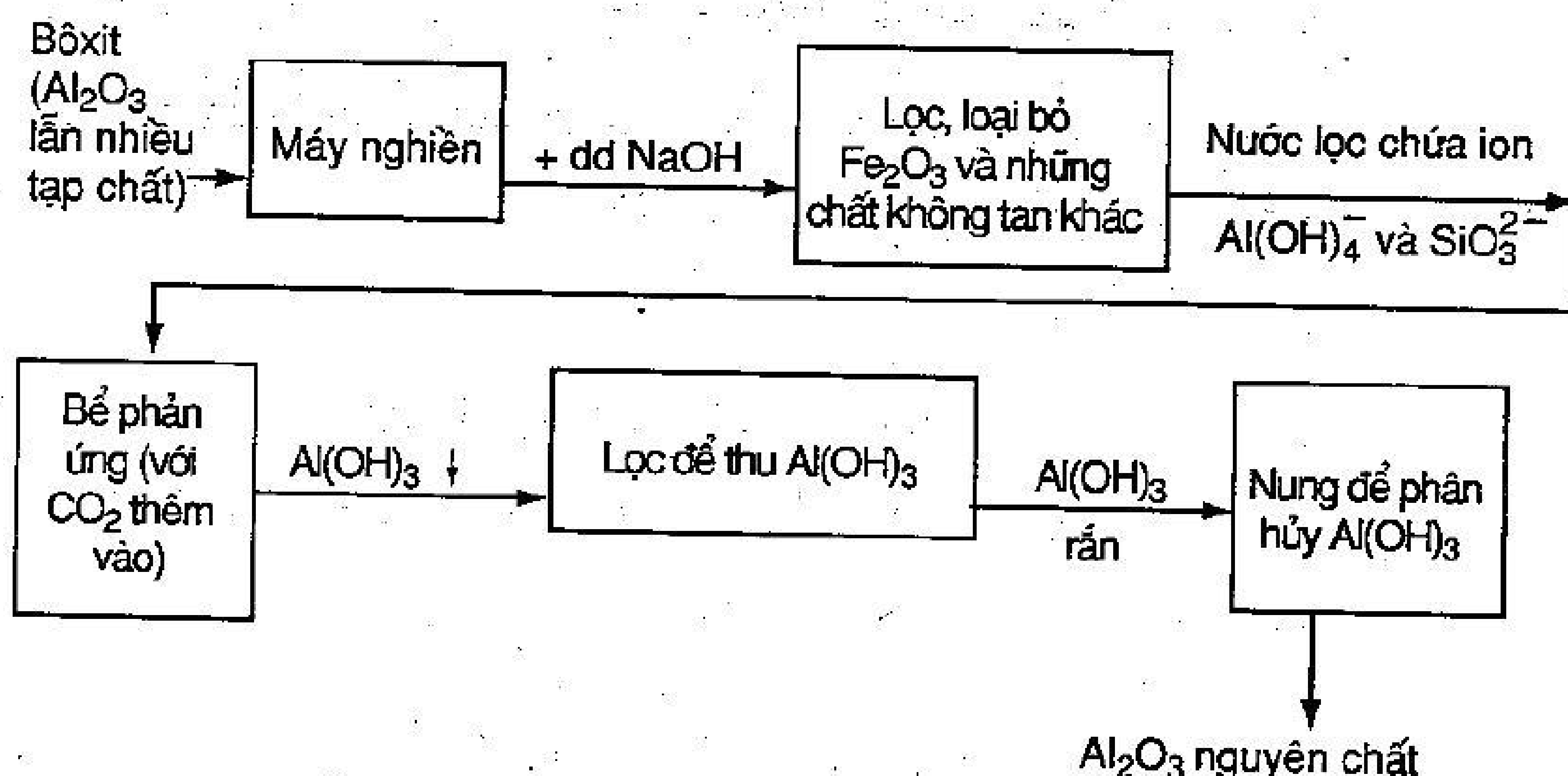
$$2[Al(OH)_4]^-(aq) + CO_2 \rightarrow 2Al(OH)_3(r) + CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Cuối cùng nhôm hiđroxit được đun nóng để tạo thành nhôm oxit



$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + 3H_2O$$

http://sachxua.thuvienso.info



Hình 15-5. Sơ đồ tóm tắt quá trình sản xuất Al_2O_3 từ quặng boxit

Vì đất sét rất sẵn, có mặt ở khắp nơi nên người ta đã cố gắng tìm cách lấy nhôm oxit từ đất sét. Tuy nhiên, quá trình tách và tinh chế nhôm oxit ở đây quá phức tạp vì có nhiều tạp chất nên quá tốn kém. Cho đến nay, ý đồ này vẫn chưa thực hiện được.

Suốt thế kỉ 19, người ta đã tìm nhiều cách khử nhôm oxit bằng con đường hóa học. Tuy nhiên Al_2O_3 quá bền, đòi hỏi các chất khử đặc biệt như K, Na...Vì vậy đã có thời nhôm quý và đắt hơn vàng.

Hiện nay, phương pháp duy nhất để sản xuất nhôm trong công nghiệp là điện phân nhôm oxit nóng chảy.

Nhiệt độ nóng chảy của Al_2O_3 là 2050°C. Vì vậy phải hòa tan Al_2O_3 vào criolit (Na_3AlF_6) nóng chảy làm cho nhiệt độ của hỗn hợp giảm xuống còn khoảng 850 – 900°C.

Điện năng cần thiết cho quá trình điện phân và giữ cho hỗn hợp chất điện phân luôn ở thể lỏng là rất lớn. Vì vậy chỉ có thể sản xuất nhôm ở những nơi có nguồn điện năng dồi dào và giá hạ.

http://sachxua.thuvienso.info

Quá trình điện phân.

Sơ đồ điện phân Al_2O_3 nóng chảy.

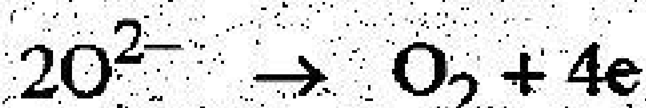
– *Cực âm* (catôt) của thùng điện phân được làm bằng than chì. Ở đây xảy ra quá trình khử ion Al^{3+} thành nhôm.



$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$$

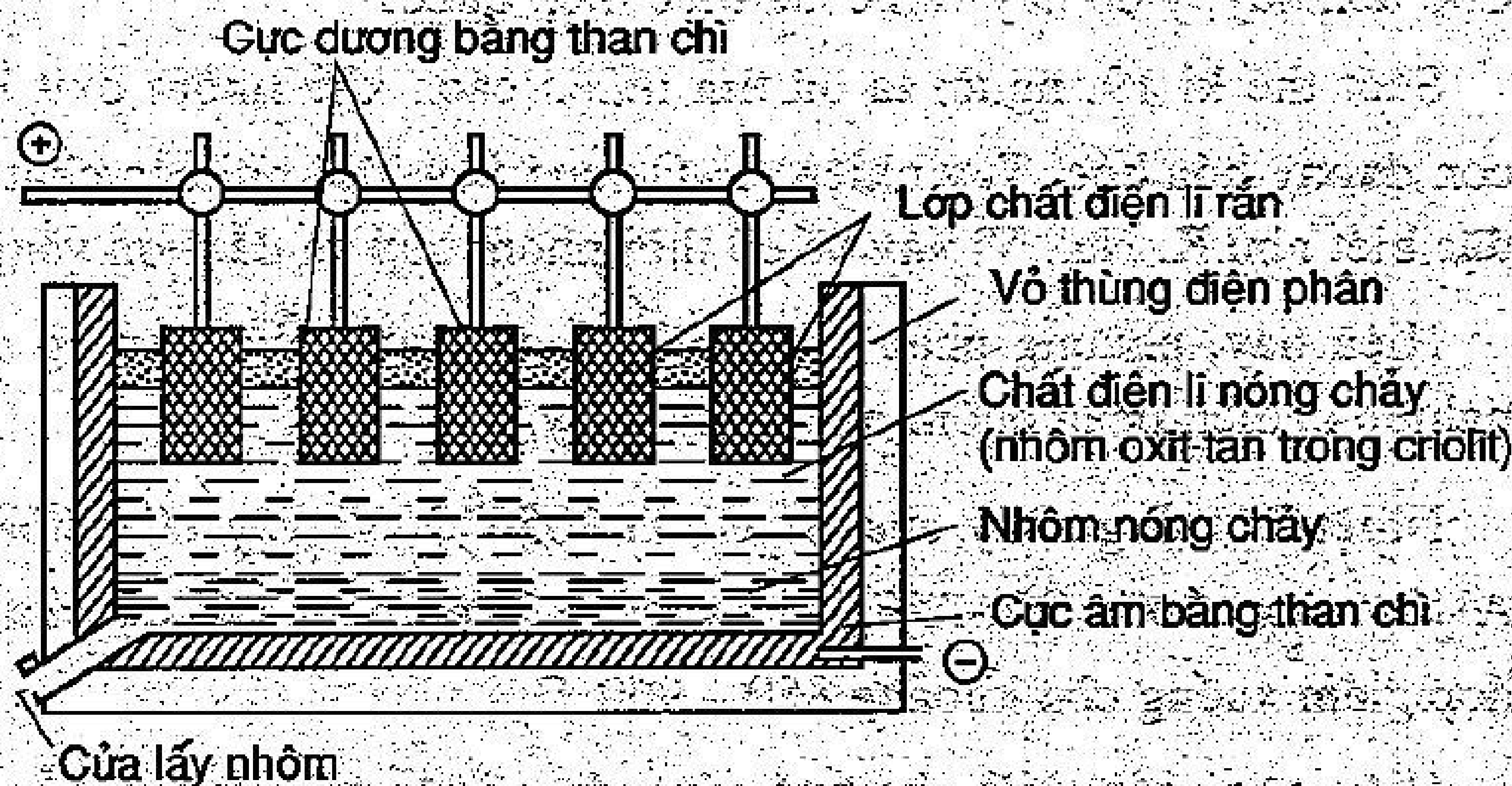
Nhôm nóng chảy được định kì tháo ra từ đáy thùng.

– *Cực dương* (anôt) của thùng điện phân cũng là những thỏi than chì. Ở đây xảy ra quá trình oxi hóa ion O^{2-} thành khí oxi.



$$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e$$

Ở nhiệt độ cao, oxi đốt cháy than chì tạo thành những oxit cacbon (CO và CO_2), vì vậy phải thường kì thay điện cực.



Hình 15-6. Điện phân Al_2O_3 nóng chảy

http://sachxua.thuvienso.info

BÀI TẬP

1. Lớp oxit trên bề mặt nhôm bị phá hủy khi cho nhôm kim loại tiếp xúc với dung dịch thủy ngân (II) clorua. Thoạt đầu, dung dịch phản ứng với lớp oxit và sau đó phản ứng với nhôm. Thủy ngân được giải phóng tạo thành hỗn hống Al – Hg (hợp kim). Để trong không khí ẩm, trên mặt nhôm sẽ xảy ra hiện tượng mọc "lông tơ".

a) Viết phương trình phản ứng phá hủy nhôm oxit trong dung dịch thủy ngân (II) clorua.

b) Viết phương trình phản ứng giữa nhôm và dung dịch thủy ngân (II) clorua.

c) Viết phương trình phản ứng tạo thành "lông tơ".

2. Tính tỉ lệ điện tích / bán kính của một số cation thường gặp sau :

Cation	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Bán kính (nm)	0,098	0,065	0,048	0,074	0,069

a) Từ kết quả trên hãy rút ra kết luận : cation nào có tác dụng phân cực hóa ion lớn nhất ? nhỏ nhất ?

b) Lấy ví dụ về ảnh hưởng của sự phân cực hóa ion đến liên kết hóa học, cấu trúc và tính chất của các hợp chất tương ứng.

3. Viết phương trình phản ứng và giải thích các hiện tượng xảy ra trong các quá trình sau :

a) Cho nhôm clorua khan vào nước rồi đổ từ từ dung dịch natri hiđroxit đặc vào dung dịch trên cho đến dư.

b) Đốt liti kim loại trong khí hiđro khô rồi cho sản phẩm vào huyền phù nhôm clorua trong đietyl ete.

http://sachxua.thuvienso.info

4. Tính pH của dung dịch $AlCl_3$ 0,10M và tính tỉ lệ % $AlCl_3$ bị thủy phân.

5. Tính thể tích hiđro bay ra ở 22,5°C và 735 mmHg khi cho 13,2g nhôm tác dụng hết với dung dịch NaOH nóng.

6. Viết phương trình phản ứng của Al_2O_3 với một axit, một bazơ, một oxit axit nhóm IVA, một oxit bazơ nhóm IIA.

7. Khối lượng riêng của nhôm clorua khan được đo ở 200, 600 và 800°C dưới áp suất khí quyển lần lượt là 6,9 ; 2,7 và 1,5 $g.dm^{-3}$.

a) Tính khối lượng phân tử của nhôm clorua khan ở mỗi nhiệt độ nêu trên (hằng số khí R = 0,082 $lit.atm.K^{-1}.mol^{-1}$).

b) Viết công thức phân tử của hơi nhôm clorua ở 200 và 800°C.

c) Viết công thức cấu tạo của hơi nhôm clorua ở 200°C.

d) Nêu phương pháp điều chế nhôm clorua khan rắn trong phòng thí nghiệm.

8. Cho 10g một hợp chất A có thành phần 5,0g cacbon, 1,25g hiđro và 3,75g nhôm.

a) 0,120g chất A phản ứng với nước dư ở điều kiện tiêu chuẩn tạo ra 0,112dm^3 khí B và kết tủa trắng C.

b) C tan trong NaOH và HCl loãng.

c) 10cm^3 chất B cần 20cm^3 oxi để đốt cháy hoàn toàn tạo ra cacbon đioxit và nước.

1°) A, B, C là những chất gì ?

2°) Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở a), b), c).

3°) Viết công thức cấu tạo của A.

http://sachxua.thuvienso.info

9. – So sánh tính khử của Al, Ga và In.

– So sánh tính oxi hóa của Al^{3+}, Ga^{3+} và In^{3+}.

Căn cứ vào đâu để so sánh ?

10. Phèn có công thức chung là $X_2SO_4.Y_2(SO_4)_3.24H_2O$

a) Xác định điện tích của X và Y ; xét xem X, Y thuộc nhóm nào trong bảng tuần hoàn.

b) Ngoài phèn nhôm, hãy viết công thức và gọi tên một số phèn khác.

c) Viết các phương trình phản ứng điều chế phèn chua nếu có dung dịch KOH, Al_2O_3 (rắn) và dung dịch H_2SO_4.

11. "Mặc dầu nhôm là một kim loại hoạt động nhưng hợp chất của nó ít giống với các hợp chất tương ứng của các kim loại hoạt động ở nhóm I và II". Hãy nêu dẫn chứng và giải thích tại sao.

http://sachxua.thuvienso.info

Chương 16

CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

Nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố mà trong nguyên tử của chúng electron "cuối cùng"* được sắp xếp vào phân lớp d.

Như vậy, theo định nghĩa trên thì nguyên tố chuyển tiếp gồm ba dãy nguyên tố họ d là dãy 3d, 4d, 5d ; mỗi dãy gồm 10 nguyên tố.

Trong số ba dãy trên thì các nguyên tố dãy 3d là quan trọng nhất trong thực tiễn công nghiệp và vật liệu.

§1. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

I. CẤU HÌNH ELECTRON VÀ VỊ TRÍ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP (NTCT) TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

Các NTCT nằm ở khoảng giữa bảng tuần hoàn, giữa nhóm IIA và IIIA (Bảng 16-1).

Sở dĩ gọi là "chuyển tiếp" vì các nguyên tố này nằm giữa các "nguyên tố bazơ"** ở bên trái và các "nguyên tố axit"** ở bên phải.

* Electron cuối cùng là electron ứng với phân mức năng lượng cao nhất trong nguyên tử (xem Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 10, tập một, trang 156 – 157).

** Những nguyên tố mà hiđroxit của chúng có tính bazơ hay axit.

http://sachxua.thuvienso.info

Bảng 16-1. VỊ TRÍ CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Unq	Unp	Unh	Uns					

Khối s

Khối p

Khối d

Khối f

Đôi khi người ta còn dùng thuật ngữ "chuyển tiếp" để chỉ cả các nguyên tố họ f nhưng thường người ta tách riêng các nguyên tố f và gọi là các lantanit và actinit. Trong cuốn sách này, thuật ngữ NTCT dùng để chỉ các nguyên tố họ d.

Tất cả các NTCT đều thuộc nhóm B (từ IB → VIIIB).

– Cấu hình electron của các nguyên tử

Trong nguyên tử của các NTCT, sau khi xây dựng xong phân lớp ns thì xây dựng tiếp phân lớp (n – 1)d bên trong, từ $(n-1)d^1$ đến $(n-1)d^{10}$.

http://sachxua.thuvienso.info

Dãy NTCT đầu tiên, dãy 3d, thuộc chu kì 4.

Dãy 4d, thuộc chu kì 5.

Dãy 5d, thuộc chu kì 6.

Sau đây là cấu hình electron của các NTCT dãy 3d

Bảng 16-2.

21	Sc	[Ar]	↑					↑↓	$[Ar]3d^14s^2$
22	Ti	[Ar]	↑	↑				↑↓	$[Ar]3d^24s^2$
23	V	[Ar]	↑	↑	↑			↑↓	$[Ar]3d^34s^2$
24	Cr	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑	$[Ar]3d^54s^1$
25	Mn	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^54s^2$
26	Fe	[Ar]	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^64s^2$
27	Co	[Ar]	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^74s^2$
28	Ni	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^84s^2$
29	Cu	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$[Ar]3d^{10}4s^1$
30	Zn	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$[Ar]3d^{10}4s^2$

Đối với các NTCT dãy 4d và 5d, việc sắp xếp electron vào các phân lớp (n – 1)d và ns cũng tương tự như vậy.

Qua bảng trên ta thấy lớp ngoài cùng của các NTCT đều có 1 hoặc 2 electron : tất cả đều là kim loại. Vì vậy người ta cũng gọi các *nguyên tố chuyển tiếp* là các *kim loại chuyển tiếp* (KLCT). Hơn nữa khi xây dựng vỏ nguyên tử, các electron cuối cùng được sắp xếp vào lớp bên trong, do đó các NTCT có những tính chất tương tự nhau.

http://sachxua.thuvienso.info

II. SỰ BIẾN ĐỔI TÍNH CHẤT CỦA CÁC NTCT TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

Như trên đã nêu, tất cả các NTCT đều là kim loại.

So với kim loại không chuyển tiếp (khối s và khối p) thì hầu hết các kim loại chuyển tiếp đều cứng hơn, kém dẻo hơn, có tỉ khối lớn hơn, có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao hơn, có năng lượng ion hóa lớn hơn, có thế điện cực tiêu chuẩn dương hơn, hoạt động hóa học kém hơn.

Bảng 16-3 dưới đây trình bày một số tính chất của các KLCT dãy 3d và để tiện so sánh, bảng 16-4 trình bày một số tính chất của các kim loại không chuyển tiếp.

Bảng 16-3. MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA KLCT DÃY 3d

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Nhiệt độ nóng chảy (^oC)	1541	1660	1890	1850	1244	1535	1495	1453	1083	420
Nhiệt độ sôi (^oC)	2831	3287	3380	2672	1962	2750	2870	2732	2567	907
Khối lượng riêng (g/cm^3)	2,99	4,54	6,11	7,18	7,21	7,87	8,9	8,91	8,96	7,13
Bán kính nguyên tử (Å)	1,62	1,47	1,34	1,25	1,29	1,26	1,25	1,24	1,28	1,34
Bán kính ion, M^{2+} (Å)	-	0,94	0,88	0,89	0,80	0,74	0,72	0,69	0,70	0,74
Độ âm điện	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8	1,6
E^o (von)	-2,08	-1,63	-1,2	-0,91	-1,18	-0,44	-0,28	-0,25	+0,34	-0,76
Năng lượng ion hóa I_1 (kJ/mol)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Năng lượng ion hóa I_2 (kJ/mol)	1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733

http://sachxua.thuvienso.info

Bảng 16-4. MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA KIM LOẠI KHÔNG CHUYỂN TIẾP

Tính chất	$_{11}Na$	$_{12}Mg$	$_{13}Al$	$_{19}K$	$_{20}Ca$	$_{56}Ba$
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	97,8	649	660	63,6	839	725
Nhiệt độ sôi (°C)	904	1105	2367	774	1484	1640
Khối lượng riêng (g/cm³)	0,97	1,74	2,70	0,86	1,56	3,51
Năng lượng ion hóa thứ 1, I_1 (kJ/mol)	496	738	578	419	590	503
Thế điện cực chuẩn, E^o (V)	- 2,71	- 2,37	- 1,66	- 2,93	- 2,87	- 2,90

Tính chất của các KLCT biến đổi tùy theo vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn và nói chung sự biến đổi đó diễn ra không mạnh và đều đặn như đối với các nguyên tố không chuyển tiếp.

1. Bán kính nguyên tử

Bảng dưới đây trình bày bán kính nguyên tử của các KLCT dãy 3d, 4d, 5d (theo Å).

Chu kì 4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
(3d)	1,62	1,47	1,34	1,25	1,29	1,26	1,25	1,24	1,28	1,34
Chu kì 5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
(4d)	1,80	1,60	1,46	1,39	1,36	1,34	1,34	1,37	1,44	1,54
Chu kì 6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
(5d)	1,87	1,58	1,46	1,39	1,37	1,35	1,36	1,38	1,44	1,57

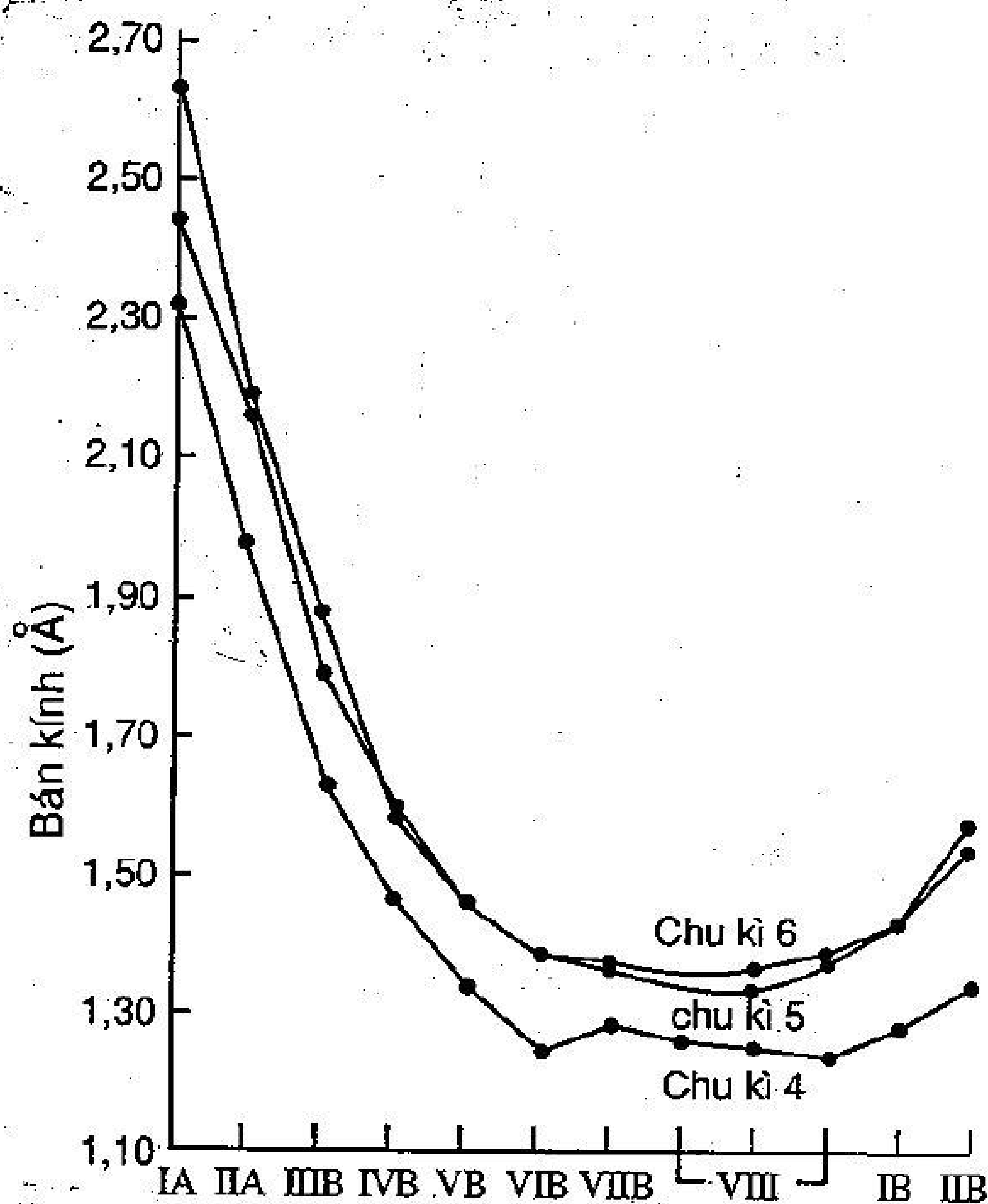
Qua các số liệu trên ta thấy bán kính nguyên tử của các KLCT nhỏ hơn bán kính của các kim loại không chuyển tiếp trong cùng chu kì và giảm dần từ đầu đến cuối chu kì. Tuy nhiên, sự biến đổi đó diễn ra chậm và không đều đặn như đối với các nguyên tố không chuyển tiếp (nhóm IA, IIA). Đó là do điện tích hạt nhân nguyên tử ngày càng tăng, hơn nữa các electron tăng lên lại không được xếp

http://sachxua.thuviensو.info

vào lớp ns ngoài cùng mà lại xếp vào lớp (n – 1)d bên trong nên bị hạt nhân hút mạnh hơn.

Trong một nhóm (nhóm B), theo chiều từ trên xuống dưới, bán kính nguyên tử của các KLCT có tăng nhưng tăng chậm (hoặc không tăng) đặc biệt là từ chu kì 5 đến chu kì 6.

Hình 16-1 trình bày sự biến đổi bán kính của các KLCT thuộc chu kì 4, 5, 6 trong bảng tuần hoàn và để tiện so sánh, trong hình trên cũng trình bày cả sự biến đổi bán kính nguyên tử của các nguyên tố nhóm IA và IIA.



Hình 16-1. Sự biến đổi bán kính của các KLCT chu kì 4, 5, 6

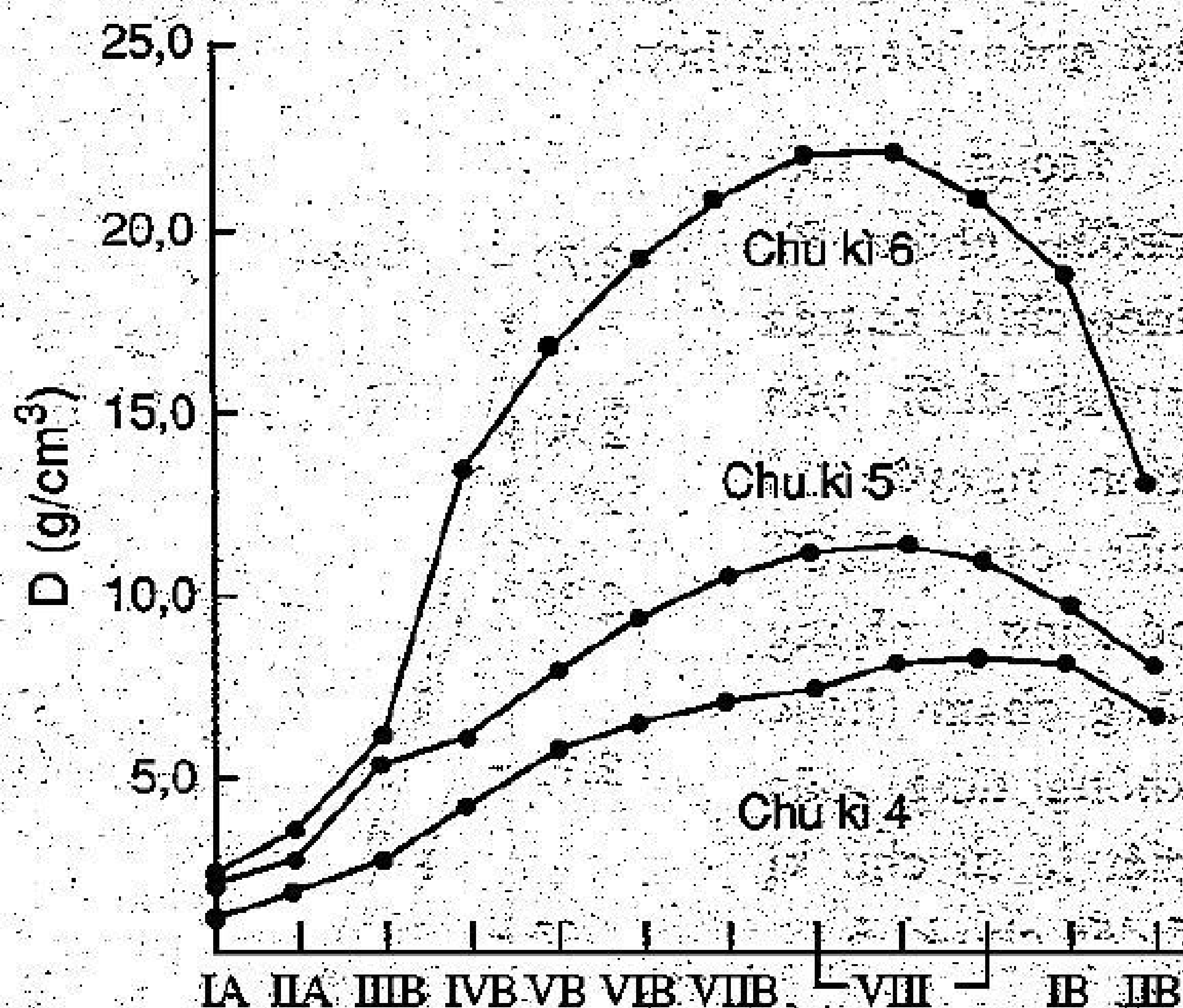
2. Khối lượng riêng

Do bán kính nguyên tử của các KLCT trong chu kì ngày càng giảm nên khối lượng riêng của các KLCT ngày càng tăng.

http://sachxua.thuvienso.info

Trong một nhóm (nhóm B), theo chiều từ trên xuống, khối lượng riêng cũng tăng.

Hình 16-2 dưới đây trình bày sự biến đổi khối lượng riêng của các KLCT thuộc các chu kì 4, 5, 6 (cũng như của các nguyên tố nhóm IA và IIA để so sánh).



Hình 16-2. Sự biến đổi tỉ khối của các KLCT chu kì 4, 5, 6.

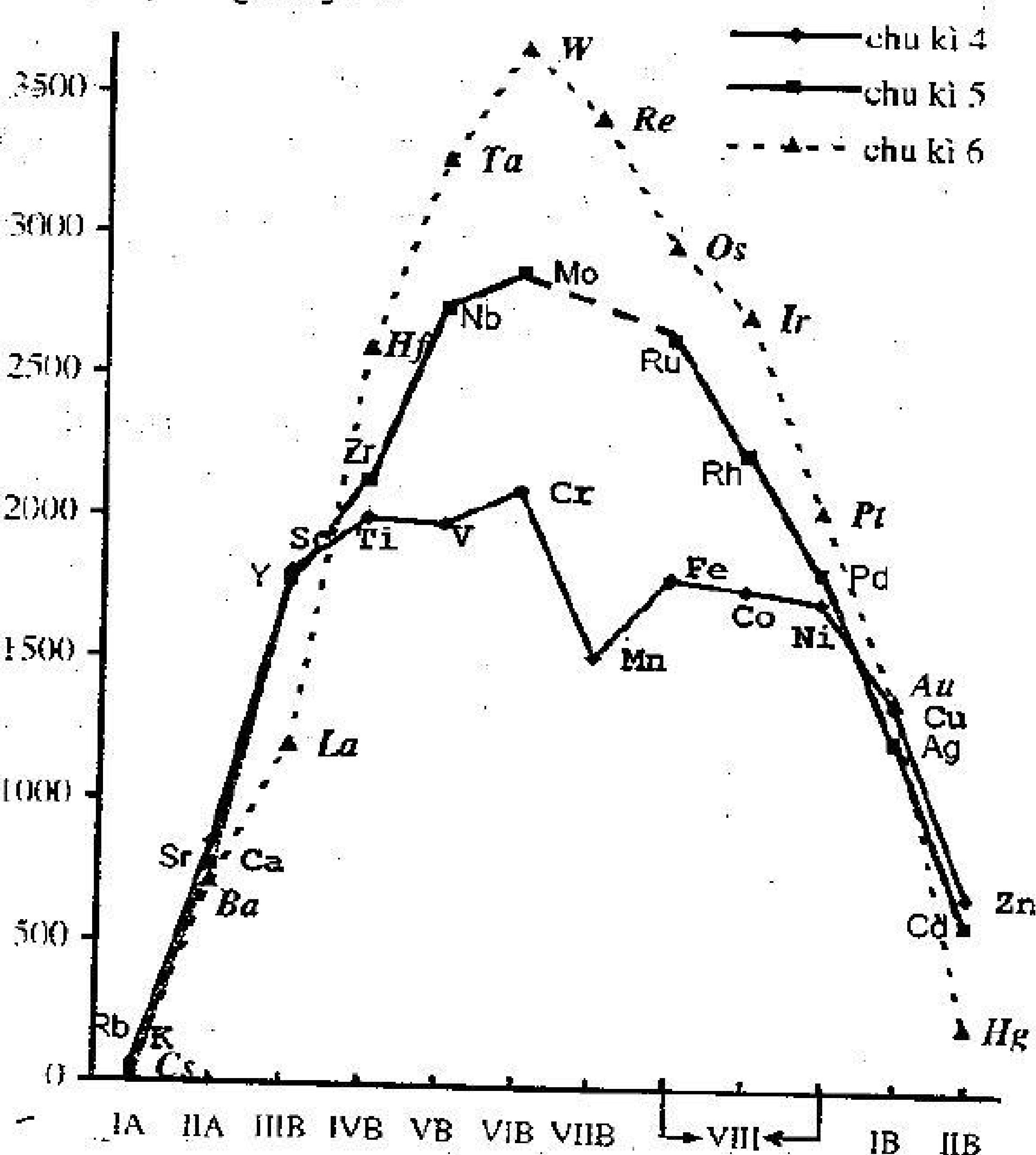
3. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi

Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của các KLCT có liên quan tới số electron chưa ghép đôi trong nguyên tử các KLCT. Những electron này có khả năng tham gia vào việc hình thành liên kết kim loại. Vì vậy, nói chung độ mạnh của liên kết kim loại tăng khi số electron độc thân trong nguyên tử kim loại tăng (xem phần liên kết trong tinh thể kim loại, chương 14).

Từ đầu dãy đến giữa dãy KLCT, số electron chưa ghép đôi trong nguyên tử tăng – đặc biệt là các electron d – làm cho nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi tăng từ đầu đến giữa dãy và sau đó do các electron tiếp tục ghép đôi nên nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi lại giảm dần.

http://sachxua.thuvienso.info

Mặc dù hầu hết các KLCT đều rắn, có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao nhưng các KLCT nhóm IIB (Zn, Cd, Hg (lỏng)) lại tương đối mềm, có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi thấp. Đó là do nguyên tử của chúng có cấu hình electron "giả trơ" và không có electron chưa ghép đôi.



Hình 16-3. Sự biến đổi T_{nc} của các KLK, KLKT và KLCT chu kì 4, 5, 6

Hình 16-3 dưới đây trình bày sự biến đổi nhiệt độ nóng chảy của các KLCT (cũng như của các kim loại kiềm, kiềm thổ) thuộc chu kì 4, 5, 6.

4. Năng lượng ion hóa, độ âm điện và thế điện cực của các KLCT

Do bán kính nguyên tử của các KLCT nhỏ hơn so với các kim loại không chuyển tiếp nên electron bị hút vào nhân chặt chẽ hơn, khó bị tách ra hơn vì vậy các KLCT có năng lượng ion hóa cao hơn và tăng dần từ đầu dãy đến cuối dãy.

Có điều cần chú ý là khi tạo thành hợp chất ion, cấu hình electron ít khi phù hợp với quy tắc "bát tử" như đối với các kim loại không chuyển tiếp (các nguyên tố nhóm A).

http://sachxua.thuvienso.info

Sở dĩ như vậy vì các nguyên tố nhóm A có 4 obitan hóa trị chỉ có thể nhận tối đa 8 electron. Còn đối với các KLCT, số obitan hóa trị có tới 9 (1 obitan s, 3 obitan p, 5 obitan d) vì vậy nói chung các ion của KLCT có cấu hình electron lớp ngoài vượt quá số bát tử.

Chẳng hạn các ion Ni^{2+} ($3d^8$), Cu^{2+} ($3d^9$), Zn^{2+} ($3d^{10}$).

Cũng tương tự như đối với năng lượng ion hóa, độ âm điện của các KLCT cũng tăng từ đầu đến cuối dãy.

Vì những nguyên nhân trên nên các KLCT kém hoạt động hơn các nguyên tố khối s và do đó nói chung là đứng ở phía dưới của dãy hoạt động hóa học của các kim loại. (Thế điện cực của các ion $M^{2+}(aq)$ và $M^{3+}(aq)$ ngày càng tăng).

Xem các số liệu về năng lượng ion hóa, độ âm điện, thế điện cực của các KLCT trong bảng 16-3.

III. NHỮNG TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA CÁC NTCT

Do đặc điểm của cấu trúc electron trong nguyên tử nên các NTCT có một số tính chất đặc trưng sau :

1. Thể hiện nhiều trạng thái oxi hóa.
2. Các NTCT và hợp chất thường có màu.
3. Đa số các NTCT và hợp chất có tính thuận từ.
4. Đa số các NTCT và hợp chất có hoạt tính xúc tác.
5. Có khả năng tạo phức chất.

Sau đây ta lần lượt xét các tính chất đó.

1. Thể hiện nhiều trạng thái oxi hóa

Tất cả các NTCT đều có số oxi hóa +2 và +3, ngoài ra chúng cũng thể hiện các số oxi hóa khác và số oxi hóa cao nhất bằng số thứ tự của nhóm trong bảng tuần hoàn.

http://sachxua.thuvienso.info

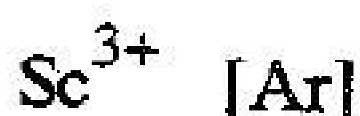
a) *Ion của các KLCT*

Hầu hết các KLCT đều dễ tạo thành ion M^{2+} hoặc ion M^{3+} (hoặc cả hai) bởi vì cấu hình electron của các ion được tạo nên đều tương đối bền.

Cũng cần lưu ý rằng khi bị ion hóa thì các electron ns bị tách ra trước rồi mới đến các electron ở phân lớp (n – 1)d.

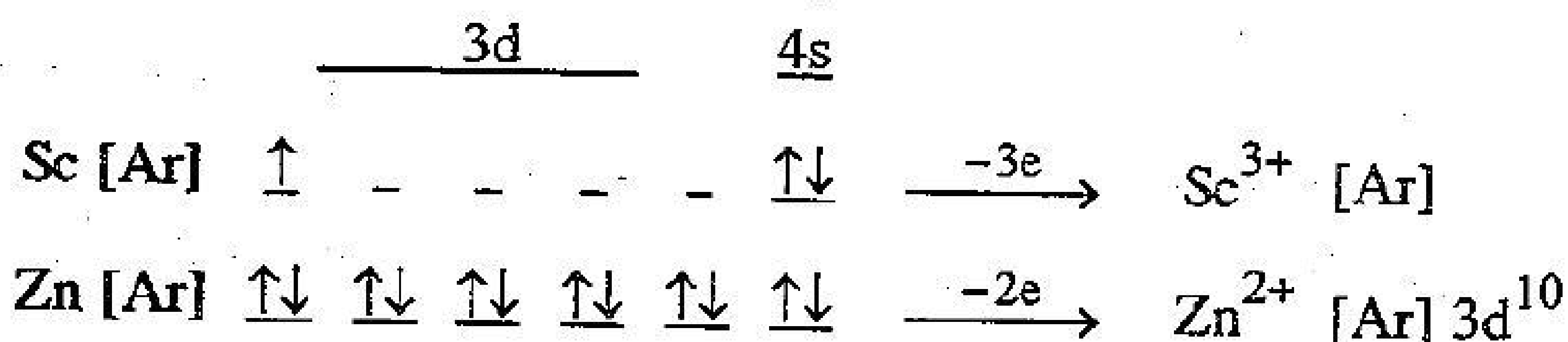
– Một số ion bền do có cấu hình electron của khí hiếm hay có các obitan đã bão hòa.


Ví dụ : Sc [Ar] $3d^1 4s^2$


Sc^{3+} [Ar]

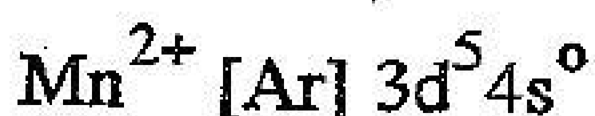

Zn [Ar] $3d^{10} 4s^2$

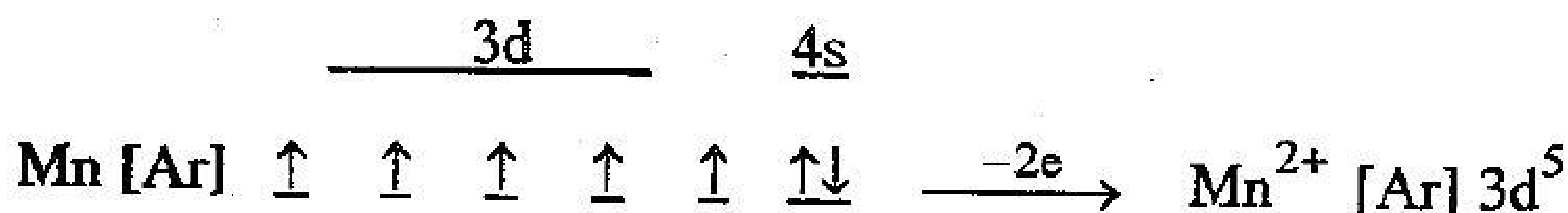

Zn^{2+} [Ar] $3d^{10}$



– Một số ion bền do có các obitan nửa bão hòa.


Ví dụ : Mn [Ar] $3d^5 4s^2$


Mn^{2+} [Ar] $3d^5 4s^o$



Ở đây obitan 3d nửa bão hòa.

http://sachxua.thuvienso.info

b) *Các oxi-anion của các KLCT*

Các trạng thái oxi hóa cao (từ +4 đến +7) của các KLCT thường tồn tại dưới dạng oxi-anion.

Ví dụ :

Nguyên tố	oxi-anion	Trạng thái oxi hóa
Vanađi	Meta-vanađat (VO_3^-)	+5
Crom	Cromat (CrO_4^-)	+7
	Đicromat ($Cr_2O_7^{2-}$)	+6
Mangan	Manganat (MnO_4^{2-})	+6
	Pemanganat (MnO_4^-)	+7

Do ở trạng thái oxi hóa cao, các oxi-anion của các KLCT thường là những chất oxi hóa mạnh.

c) *Phản ứng oxi hóa – khử*

Vì các KLCT có nhiều trạng thái oxi hóa nên trong các phản ứng hóa học, các trạng thái oxi hóa này thường thay đổi.

Một KLCT hay hợp chất của nó đóng vai trò oxi hóa hay khử là tùy thuộc vào khả năng oxi hóa – khử mạnh hay yếu của chất tham gia phản ứng với nó.

Sau đây là thế oxi hóa – khử chuẩn của một số KLCT.

Thế khử chuẩn của một số kim loại chuyển tiếp

Các nửa phản ứng	E^o (von)
$Sc^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sc$	- 2,12
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	- 1,63
$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$	- 1,18
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	- 1,18

http://sachxua.thuvienso.info

$V^{3+} + 3e^-$	$\rightleftharpoons V$	- 0,87
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightleftharpoons Cr$	- 0,74
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Fe$	- 0,44
$Cr^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons Cr^{2+}$	- 0,40
$Ti^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons Ti^{2+}$	- 0,37
$Co^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Co$	- 0,28
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Ni$	- 0,23
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	+ 0,10
$Cu^{2+} + e^-$	$\rightleftharpoons Cu^+$	+ 0,15
$V^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons V^{2+}$	+ 0,26
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Cu$	+ 0,34
$Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	$\rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+ 0,36
$Cu^+ + e^-$	$\rightleftharpoons Cu$	+ 0,52
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,77
$2H^+ + VO_2^+ + e^-$	$\rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	+ 1,0
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Mn^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons Mn^{2+}$	+ 1,51
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,70
$Co^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons Co^{2+}$	+ 1,84
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 2,26

d) *Phản ứng axit - bazơ*

Do có nhiều trạng thái oxi hóa nên tính chất axit – bazơ của các hiđroxit KLCT thay đổi trong một khoảng rất rộng rãi. Theo quy luật thì hiđroxit ở trạng thái oxi hóa thấp có tính chất bazơ ; ở trạng thái oxi hóa cao, thể hiện tính axit và ở trạng thái trung gian, thể hiện tính lưỡng tính.

http://sachxua.thuvienso.info

Ví dụ :

$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_3$	H_2CrO_4	$H_2Cr_2O_7$
bazơ	lưỡng tính	axit	axit

$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$(MnO(OH)_2)$ H_2MnO_3	H_2MnO_4	$HMnO_4$
bazơ	bazơ yếu	lưỡng tính	axit	axit mạnh

2. Màu sắc của các KLCT và hợp chất

Hầu hết hợp chất và dung dịch của các KLCT đều có màu. Màu sắc của một hợp chất hay ion được quy định bởi hiệu năng lượng giữa các obitan nguyên tử của ion trung tâm. Đối với các KLCT, hiệu năng lượng giữa các obitan d cũng như giữa các obitan (n – 1)d và ns không lớn, năng lượng mà các electron hấp thụ để chuyển từ obitan nọ đến obitan kia nằm trong vùng quang phổ nhìn thấy (có bước sóng 4×10^{-5} cm đến 7×10^{-5} cm). Vì vậy các ion KLCT hầu hết đều có màu.

Bảng sau đây trình bầy màu của dung dịch các muối nitrat của một số KLCT và màu của các muối nitrat của các kim loại nhóm A (để tiện so sánh).

Ion của các kim loại nhóm A	Màu của dung dịch	Ion của KLCT	Màu của dung dịch
Na^+	Không màu	Cr^{3+}	mầu sẫm
Ca^{2+}	–	Mn^{2+}	hồng nhạt
Mg^{2+}	–	Fe^{2+}	lục nhạt
Al^{3+}	–	Fe^{3+}	đỏ nâu
Sn^{2+}	–	Co^{2+}	hồng
Sn^{4+}	–	Ni^{2+}	lục
Pb^{2+}	–	Cu^{2+}	xanh

http://sachxua.thuvienso.info

Đối với mỗi KLCT, khi thay đổi số oxi hóa, màu sắc cũng thay đổi theo.

Ví dụ :

	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	MnO_3^-	MnO_2	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_2$
Số oxh	+7	+6	+5	+4	+3	+2
Màu	tím	lục	xanh	nâu đen	nâu	hồng

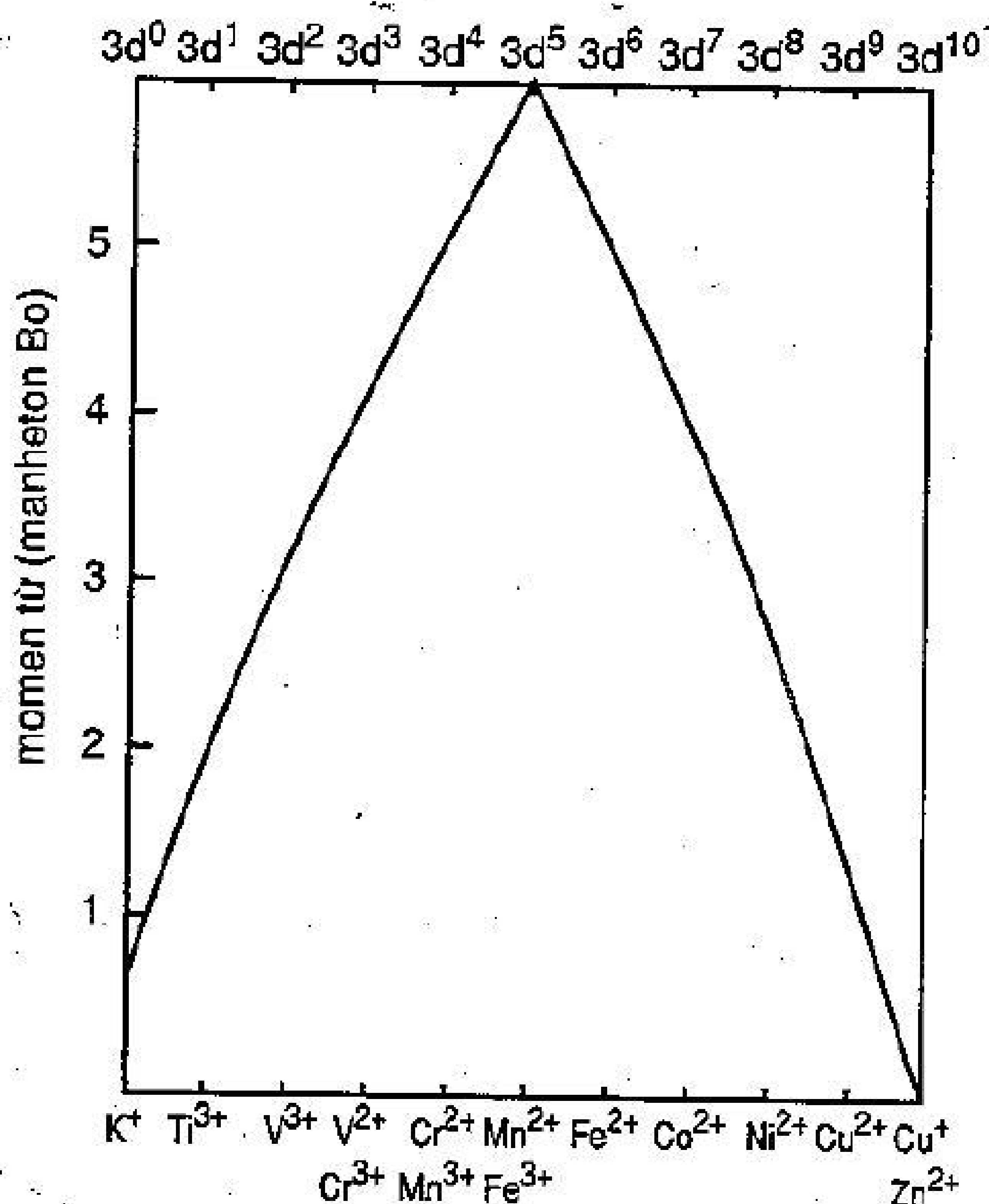
Đó là một trong những căn cứ để nhận biết trạng thái oxi hóa của các KLCT.

3. Tính thuận từ

Chất *thuận từ* là một chất bị từ trường hút.

Ngược lại, một chất bị từ trường đẩy là chất *nghịch từ*. Các chất trong nguyên tử hay ion có các electron chưa ghép đôi có tính thuận từ. Ngược lại, trong các chất nghịch từ tất cả các electron đều đã ghép đôi.

Nhiều KLCT ở dạng đơn chất hay hợp chất thường có một hay nhiều electron chưa ghép đôi nên thường có tính thuận từ.



Hình 16-4. Sự liên quan giữa số electron độc thân và từ tính của các KLCT dãy 3d

http://sachxua.thuvienso.info

Từ tính của một chất được đo bằng momen từ và được biểu thị bằng đơn vị manheton Bo. Trong một chất thuận từ số electron chưa ghép đôi càng lớn, tính thuận từ càng mạnh.

Chất *sắt từ* có tính thuận từ mạnh gấp hàng nghìn lần các chất thuận từ khác. Chỉ có sắt, coban và niken có tính sắt từ ở dạng đơn chất.

4. Hoạt tính xúc tác

Các KLCT và hợp chất của chúng thường có hoạt tính xúc tác do đó có vai trò quan trọng trong các quá trình sinh hóa và trong công nghiệp.

Sở dĩ như vậy vì các obitan d còn trống trong ion của nhiều KLCT có thể nhận electron của các chất phản ứng để tạo thành các hợp chất trung gian. Các hợp chất này dễ bị phân hủy để tạo thành hợp chất cần điều chế.

Các KLCT kém hoạt động như Pt, Pd, Au được dùng dưới dạng mảnh vụn để tạo nên những diện tích lớn trên đó các phản ứng dị thể có thể xảy ra.

Sau đây là một vài ví dụ

– Quá trình Haber sản xuất amoniac :



$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[t^o, p]{Fe\ hay\ Fe_2O_3} 2NH_3$$

– Oxi hóa amoniac để tạo ra NO trong quá trình sản xuất axit nitric



$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$$

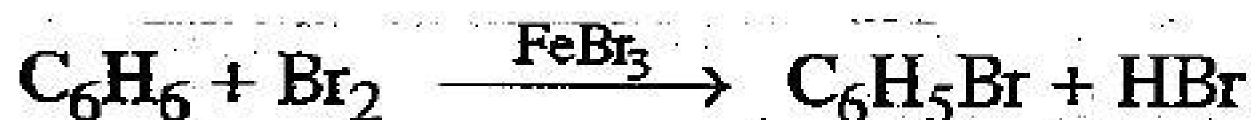
– Quá trình tiếp xúc sản xuất axit sunfuric :



$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[400^oC]{V_2O_5} 2SO_3$$

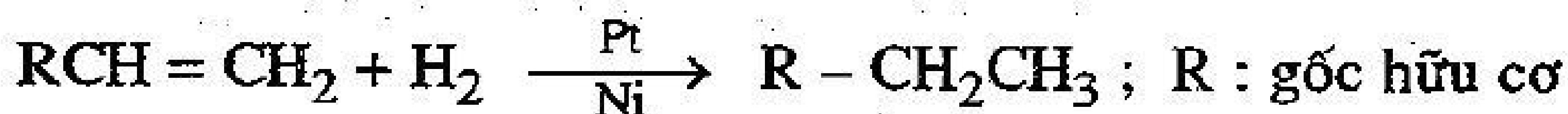
http://sachxua.thuvienso.info

– Brom hóa benzen



$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

– Hiđro hóa các olefin (hiđrocacbon không no)



$$RCH = CH_2 + H_2 \xrightarrow[Ni]{Pt} R - CH_2CH_3\ ;\ R : \text{gốc hữu cơ}$$

Ni được dùng làm xúc tác trong quá trình hiđro hóa dầu thực vật để sản xuất bơ nhân tạo.

5. Có khả năng tạo phức chất

Trong Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 10, tập một, chương 5, mục VI (trang 275 – 277) có đề cập đến "vài nét về phức chất".

Do tầm quan trọng của phức chất cả về mặt lí thuyết và thực tiễn nên ở đây, vấn đề này được phát triển thêm.

a) *Định nghĩa phức chất*

Có nhiều định nghĩa về phức chất và sau đây là một trong các định nghĩa phổ biến :

Phức chất là những chất trong đó nguyên tử hay ion kim loại liên kết với một nhóm phân tử hay ion.

Ví dụ :

$[Fe(CO)_5]$: trong phức chất này, một nguyên tử sắt liên kết với 5 phân tử cacbon monooxit (CO).

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$: trong ion phức này, một ion Co^{3+} liên kết với 6 phân tử amoniac (NH_3).

$[Ni(CN)_4]^{2-}$: trong ion phức này, một ion Ni^{2+} liên kết với 4 ion xianua (CN^-).

http://sachxua.thuvienso.info

Phức chất có thể là :

– Một muối được tạo nên bởi một ion phức và (phổ biến là) một ion thường trong mạng tinh thể.

– Một phân tử trung hòa trong đó tổng điện tích của tất cả các thành phần tham gia vào liên kết phối trí bằng không.

Ví dụ :

– Muối kali hexaxianoferat (III)



$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+$ và ion phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$

– Muối kali hexaxianoferat (II)



$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+$ và ion phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

– Muối tetraamino đồng (II) sunfat



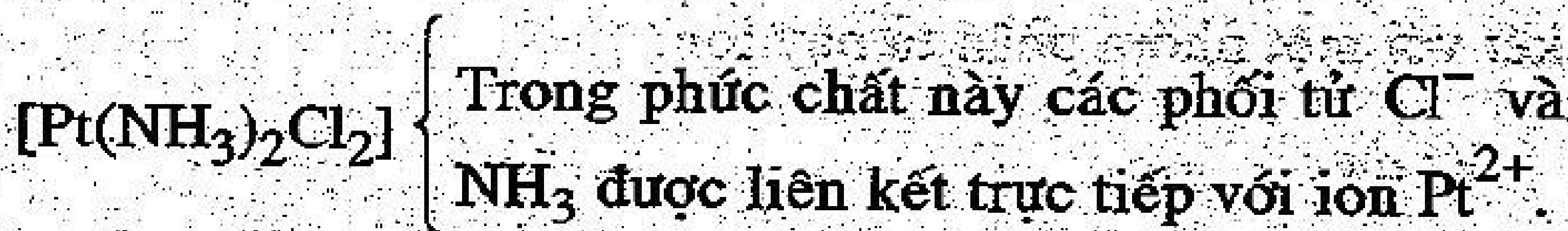
$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow$ ion phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ và SO_4^{2-}

– Muối hexaaquơ coban (II) sunfat



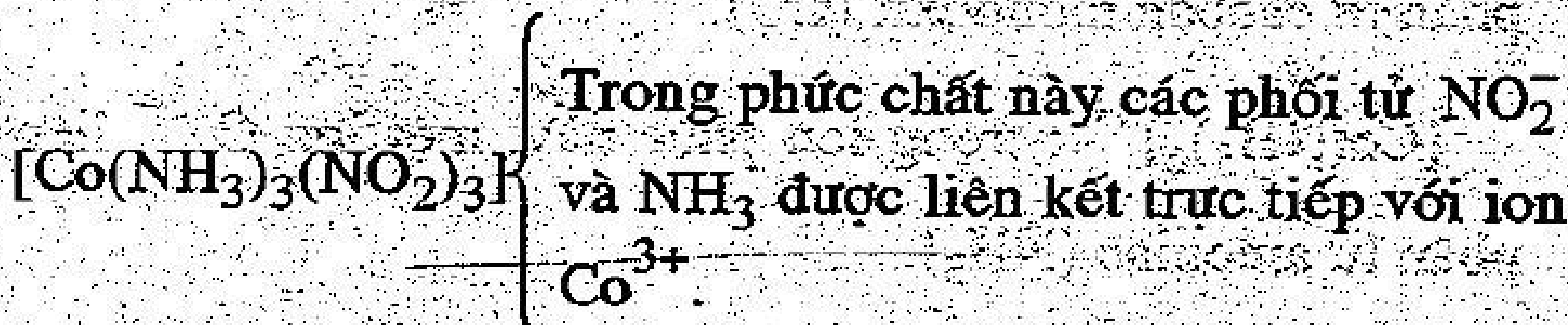
$[Co(H_2O)_6]SO_4 \rightarrow$ ion phức $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ và ion SO_4^{2-}

– Điclorođiamino platin (II) (phân tử trung hòa)



$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ { Trong phức chất này các phối tử Cl^- và NH_3 được liên kết trực tiếp với ion Pt^{2+}.

– Trinitritotriamino coban (III)



$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ { Trong phức chất này các phối tử NO_2^- và NH_3 được liên kết trực tiếp với ion Co^{3+}.

Cách gọi tên phức chất (xem lại trang 275 Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 10, tập một).

http://sachxua.thuvienso.info

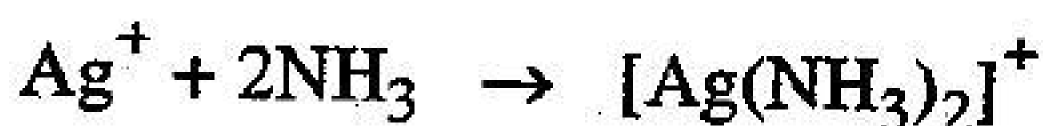
b) *Liên kết trong phức chất - Số phối trí*

Trong phức chất, các phối tử (còn gọi là ligan) liên kết với ion hay nguyên tử trung tâm bằng liên kết phối trí* (liên kết cho - nhận). [Xem Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 10, tập một, chương 2, mục IV, trang 129].

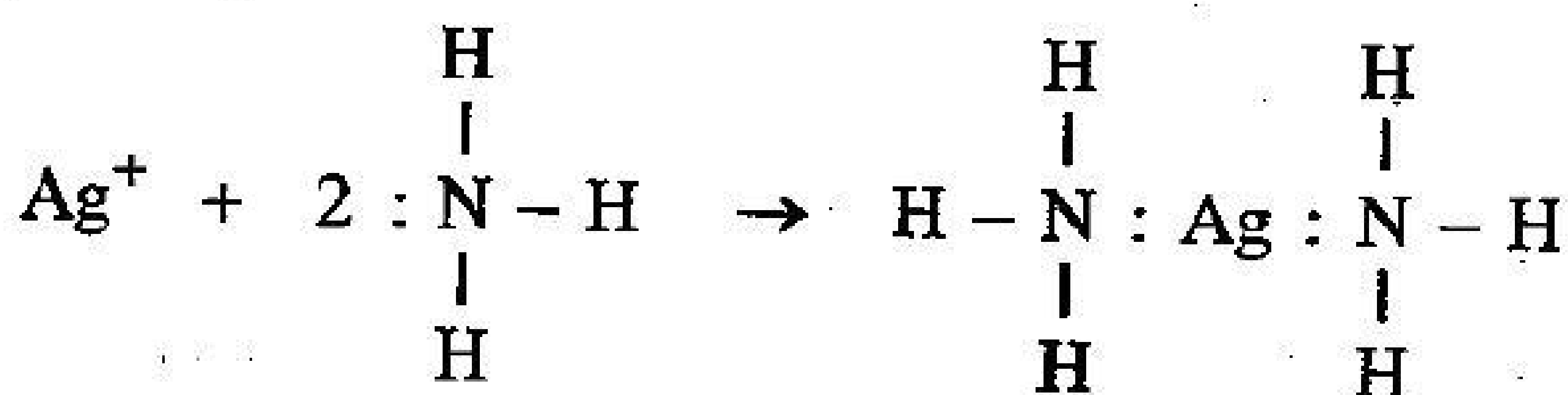
Các KLCT có khả năng tạo thành phức chất là do nguyên tử hay ion của chúng có nhiều obitan trống có khả năng "nhận" một hay nhiều cặp electron của những nguyên tử hay nhóm nguyên tử "cho" để tạo thành liên kết phối trí.

Những nguyên tử hay nhóm nguyên tử này (các phối tử) phải có một hoặc nhiều cặp electron chưa liên kết để "cho" nguyên tử hay ion trung tâm. Đó là các phân tử phân cực như H_2O, NH_3, CO... hay các ion như Cl^-, Br^-, I^-, F^-, OH^-, CN^-.

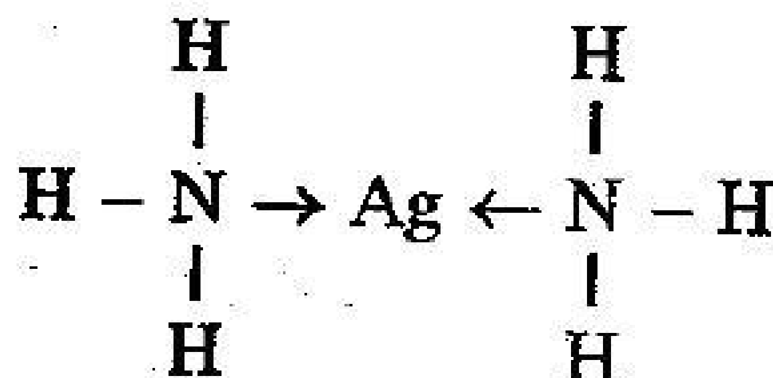
Ví dụ :



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$



hay



---

* Ngoài thuyết liên kết phối trí nêu ở đây còn có nhiều lí thuyết khác về liên kết trong phức chất như thuyết trường tinh thể, thuyết obitan phân tử... ta không xét ở đây.

http://sachxua.thuvienso.info

Số liên kết phối trí (số cặp electron tham gia liên kết) tạo nên bởi các ligan và ion trung tâm gọi là số phối trí. Chẳng hạn trong phức chất bạc điamin vừa nêu trên, có hai liên kết phối trí : ion Ag^+ có số phối trí là 2 ...

Trong trường hợp các KLCT, số phối trí phổ biến nhất là 6, số phối trí 4 ít hơn còn số phối trí 2 lại càng ít.

Ví dụ : – Fe^{3+} có số phối trí 6 trong các phức chất :



$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ v.v...

– Cu^{2+} có số phối trí 4 trong các phức chất :



$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$ v.v...

– Ag^+ có số phối trí 2 trong các phức chất :



$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$ v.v...

Trong dung dịch nước, các ion KLCT tồn tại dưới dạng phức hiđrat với các phân tử nước. Do ion có mật độ điện tích lớn, các phức hiđrat đó dễ bị phân li.

Ví dụ :



$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+}(aq) + H^+(aq)$$

Vì vậy, dung dịch của hầu hết các hợp chất của KLCT như $CuSO_4(aq)$, $FeCl_3(aq)$, $Cu(NO_3)_2(aq)$ v.v... đều có tính axit.

Ở trạng thái oxi hóa lớn hơn +3, khả năng phân cực hóa của ion trung tâm càng lớn làm cho các proton bị tách ra và hợp chất mất các phân tử nước để tạo thành oxi-anion. Chẳng hạn $[Cr(H_2O)_6]^{6+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{7+}$ đều không tồn tại trong dung dịch mà chuyển thành anion cromat và pemanganat.

http://sachxua.thuvienso.info



$$[Cr(H_2O)_6]^{6+} \rightarrow 2H_2O + 8H^+ + CrO_4^{2-}$$

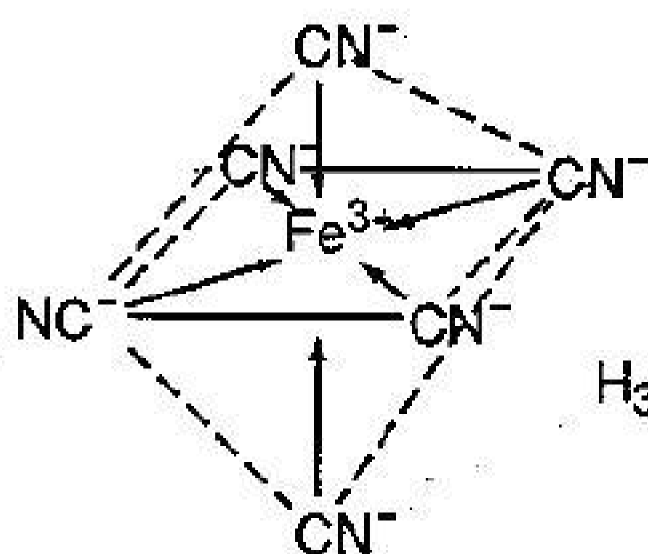


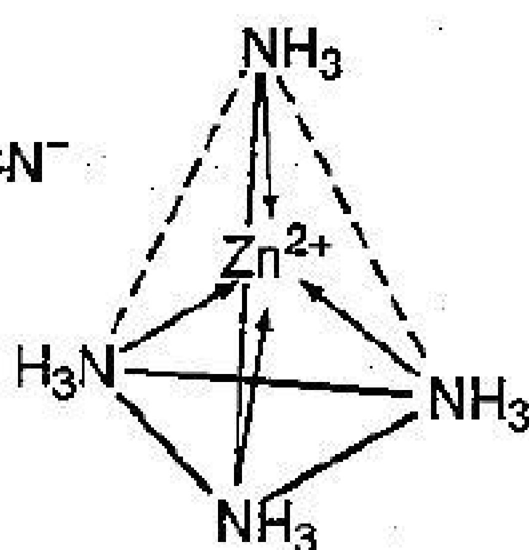
$$[Mn(H_2O)_6]^{7+} \rightarrow 2H_2O + 8H^+ + MnO_4^-$$

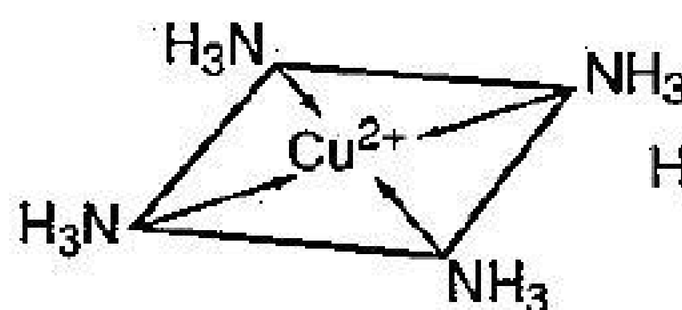
c) *Cấu trúc của phức chất*

– Trong các phức chất có *số phối trí 6*, các ligan thường chiếm 6 đỉnh của *hình bát diện*.

Ví dụ : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ v.v...









Số phối trí 6 cấu trúc bát diện — Số phối trí 4 cấu trúc tứ diện — Số phối trí 4 cấu trúc vuông phẳng — Số phối trí 2 cấu trúc thẳng

Hình 16-5

– Trong các phức chất có *số phối trí 4*, các ligan thường chiếm 4 đỉnh của *hình tứ diện* :

Ví dụ : $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

Trong một số ít trường hợp, các phức chất có số phối trí 4 có thể có *cấu trúc vuông phẳng*, các ligan chiếm 4 đỉnh của hình vuông.

Ví dụ : $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]^{2-}$ v.v...

– Các phức có số phối trí 2 thường có cấu trúc thẳng.

Ví dụ : $H_3N \rightarrow Ag \leftarrow NH_3$

http://sachxua.thuvienso.info

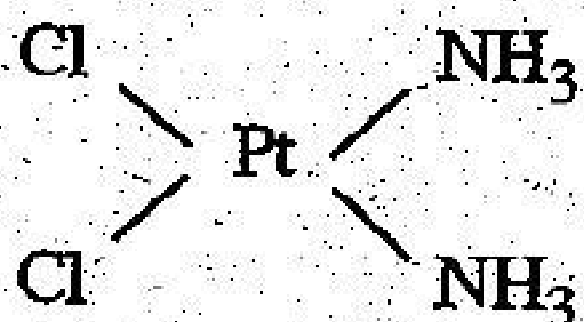
d) *Đồng phân trong phức chất*

Ta biết rằng đồng phân là những hợp chất có cùng công thức phân tử nhưng có sự sắp xếp khác nhau các nguyên tử thành phần.

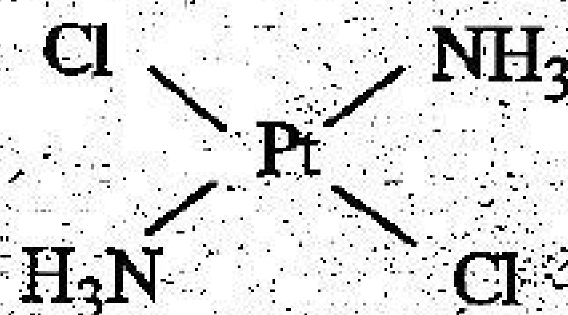
Do vị trí không gian của các ligan nên chỉ có các phức chất với số phối trí 6 và 4 mới tồn tại các đồng phân.

Ví dụ :

– Phức chất $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ có hai đồng phân.



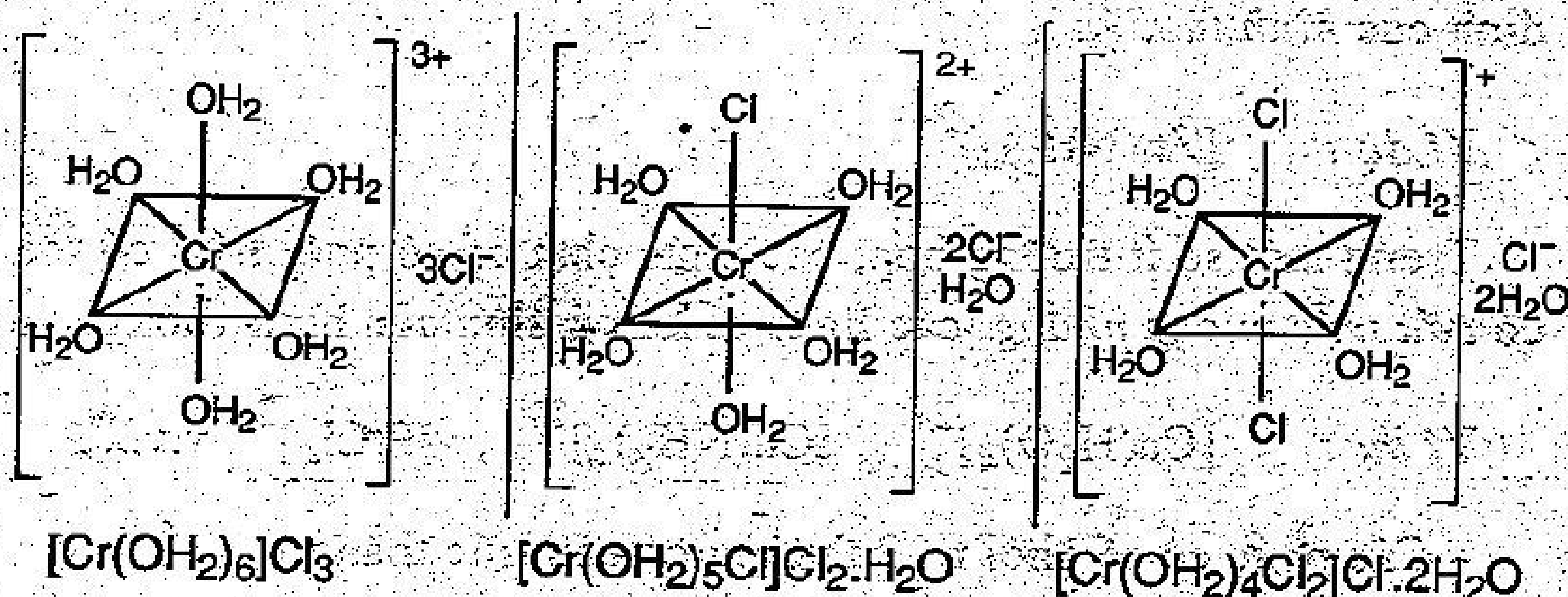
Đồng phân cis : vàng nhạt



Đồng phân trans : vàng đậm

– Phức chất $[CrCl_3(H_2O)_6]$ có ba đồng phân.

Công thức phân tử	*Công thức cấu trúc*	*Màu của đồng phân*
 $CrCl_3(H_2O)_6$	 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}.3Cl^-$	Tím
 $CrCl_3(H_2O)_6$	 $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}.2Cl^-.H_2O$	Xám nhạt
 $CrCl_3(H_2O)_6$	 $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+.Cl^-.2H_2O$	Xám đậm



Hình 16-6. Các đồng phân của phức $CrCl_3(H_2O)_6$

http://sachxua.thuvienso.info

§2. ĐIỀU CHẾ CÁC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

Đối với các KLCT dãy thứ nhất, chỉ có scandi là không có nhiều ứng dụng trong công nghiệp hiện đại, còn hầu hết các kim loại khác đều có tầm quan trọng hàng đầu.

Hầu hết các KLCT được dùng làm hợp phần chế tạo hợp kim dùng trong xây dựng hay làm xúc tác cho các quá trình hóa học. Một số có tầm quan trọng lớn trong các quá trình sinh học dùng làm phân vi sinh, chất độc hóa học...

Hầu hết các KLCT tồn tại dưới dạng quặng oxit, sunfua hay cacbonat. Muốn chế biến thành kim loại, về nguyên tắc cần phải khử các quặng tinh thành kim loại bằng phương pháp hóa học hay phương pháp điện phân.

Quá trình điều chế các KLCT từ quặng thường được thực hiện qua các bước sau :

I. LÀM GIÀU QUẶNG

Giai đoạn đầu tiên trong quá trình luyện kim là làm giàu quặng.

Có nhiều phương pháp làm giàu quặng và lựa chọn phương pháp nào thích hợp là tùy thuộc vào từng loại quặng. Tuy nhiên phương pháp trọng lực, phương pháp nổi là phổ biến nhất (xem chương 14 phần điều chế kim loại).

II. KHỬ QUẶNG

Vì hầu hết KLCT tồn tại dưới dạng quặng, ở trạng thái oxi hóa dương nên phải tiến hành khử để "hoàn nguyên" kim loại.

Các phương pháp khử quan trọng nhất là :

1. Phương pháp nhiệt

– Khử các oxit bằng các chất khử (như C, H_2, Al...).

– Khử các halogenua bằng kim loại hoạt động.

http://sachxua.thuvienso.info

2. Phương pháp điện phân

Khử các muối (nóng chảy hay dung dịch) của các KLCT bằng dòng điện.

1. Phương pháp nhiệt

– Khử bằng cacbon

Quá trình khử các oxit bằng cacbon (dưới dạng than cốc) là kinh tế nhất. Điều đó thường có thể thực hiện được là do oxit của các KLCT không bền về mặt nhiệt động học (nghĩa là nếu cung cấp đủ nhiệt và chất khử thì chúng phản ứng để tạo thành kim loại).

Sơ đồ chung là :



oxit KLCT + cacbon (than cốc) → KLCT + cacbon oxit

Ví dụ : sắt, titan, coban... được điều chế bằng phương pháp này.

– Khử bằng hiđro

Vì các kim loại điều chế được theo phương pháp trên thường có lẫn cacbon nên nếu muốn điều chế kim loại như sắt, coban... có độ tinh khiết cao phải dùng hiđro làm chất khử.



oxit KLCT + hiđro → KLCT + nước

Vì hiđro và nước đều dễ bay hơi nên độ tinh khiết của kim loại cần điều chế chỉ phụ thuộc vào độ tinh khiết của oxit kim loại.

– Khử bằng một kim loại hoạt động

Trong trường hợp sự khử bằng cacbon đòi hỏi nhiệt độ quá cao, có thể dùng một kim loại hoạt động (như Ca, Mg hay Al) làm chất khử.



oxit KLCT + kim loại hoạt động → KLCT + oxit của kim loại hoạt động

Ví dụ phương pháp nhiệt nhôm.

http://sachxua.thuvienso.info

– *Khử các halogenua*

Halogenua của các KLCT (ví dụ các clorua, florua...) có thể bị khử bằng các kim loại hoạt động, bằng hiđro hay phân hủy ở nhiệt độ cao.



Ví dụ : $TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{800^\circ C} Ti + 2MgCl_2$

2. Phương pháp khử bằng dòng điện

– Phương pháp điện phân muối nóng chảy của KLCT tuy có thể thực hiện được nhưng ít phổ biến.

– Phương pháp điện phân dung dịch một số muối của KLCT được coi là một trong những phương pháp tinh luyện kim loại thô điều chế được bằng phương pháp nhiệt.

Kim loại thô được dùng làm anôt trong một dung dịch muối KLCT tan trong nước. Trong quá trình điện phân, kim loại nguyên chất được thu lại ở catôt. Ví dụ đồng được tinh luyện theo phương pháp này.

Ngoài hai phương pháp phổ biến trên, người ta còn dùng phương pháp thủy luyện (phương pháp ướt) để điều chế các kim loại như vàng, bạc, đồng, urani.

§3. GIỚI THIỆU MỘT SỐ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP QUAN TRỌNG VÀ ỨNG DỤNG

I. TITAN (Ti)

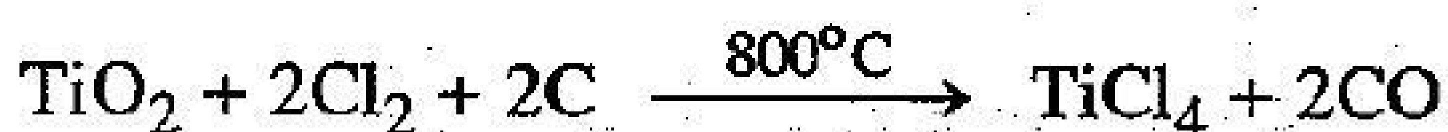
Titan là kim loại đứng hàng thứ 10 về độ phổ biến trong vỏ Trái Đất (khoảng 0,6% khối lượng vỏ Trái Đất).

http://sachxua.thuvienso.info

Titan tồn tại ở dạng quặng rutin (titan đioxit, TiO_2), quặng inmenit ($FeTiO_3$) có ở nhiều nơi trên thế giới, chẳng hạn dưới dạng cát đen ở vịnh Kerala (Ấn Độ) hay ở Australia.

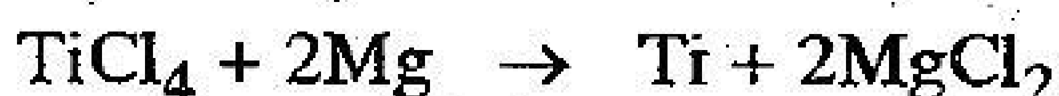
Kim loại titan được tách ra từ quặng rutin qua hai bước :

1. Titan đioxit được chuyển thành titan tetraclorua :



$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \xrightarrow{800^oC} TiCl_4 + 2CO$$

– Titan tetraclorua được khử thành titan



$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$$

Hàng năm thế giới tiêu thụ khoảng từ 10^5 đến 10^6 tấn titan.

Titan được dùng chủ yếu vào các việc sau :

– Chế hợp kim siêu bền (90% Ti, 8% Al, 1% Mo, 1% V) dùng trong các ngành hàng không, vũ trụ, quốc phòng (chế tạo vũ khí, tên lửa) và những lĩnh vực cần chịu lực cao, tỉ khối thấp và chống ăn mòn hóa học. Về mặt này, titan giống thép không rỉ. Titan bền như thép nhưng có nhiệt độ nóng chảy cao hơn và khối lượng riêng chỉ gần bằng nhôm.

– Titan được dùng trong các nhà máy hóa chất vì chịu được nhiều chất oxi hóa mạnh như axit nitric...

– Titan được dùng làm chất màu, dưới dạng TiO_2 có màu trắng bóng dùng trong công nghệ sơn, giấy, chất dẻo, dệt và cao su.

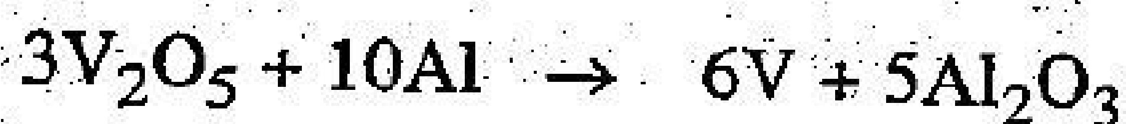
II. VANAĐI (V)

Vanađi tạo thành 0,0135% vỏ Trái Đất.

Quặng chính của vanađi là vanađinit có trong cát, trong các mỏ dầu.

http://sachxua.thuvienso.info

Vì quặng vanađi chứa nhiều kim loại khác nên nó được điều chế qua một loạt quá trình để tạo ra V_2O_5. Vanađi oxit được khử bởi nhôm pha thêm thép để tạo thành hợp kim ferovanađi.



$$3V_2O_5 + 10Al \rightarrow 6V + 5Al_2O_3$$

Thế giới mỗi năm tiêu thụ cỡ 10^4 tấn vanađi.

Công dụng chính của nó là :

– Làm hợp phần pha chế hợp kim để tăng độ chịu lực, độ dẻo và tính đàn hồi của kim loại. Ví dụ hợp kim Cr - V - thép trong đó V chiếm khoảng 0,2%.

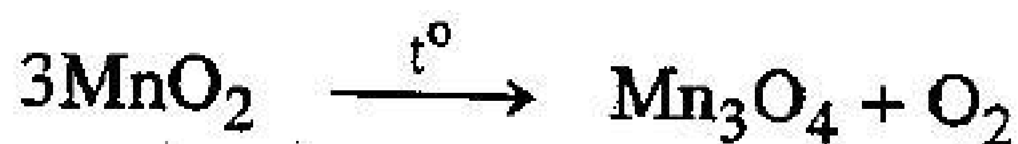
– Làm chất xúc tác trong công nghiệp hóa học. Ví dụ V_2O_5 được dùng trong công nghiệp sản xuất axit sunfuric ; kim loại vanađi dùng làm xúc tác trong điều chế các hóa chất như benzanđehit và axit phtalic...

III. MANGAN (Mn)

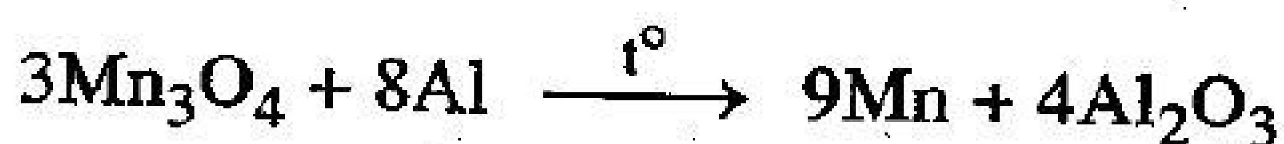
– Mangan chiếm khoảng 0,09% trọng lượng vỏ Trái Đất, đứng thứ 13 về độ phổ biến và đứng hàng thứ ba trong số các KLCT.

– Mangan tồn tại trong nhiều loại quặng, chủ yếu là quặng pirolusit và dưới đáy đại dương dưới dạng từng cục nhỏ (có thể đây là nguồn khoáng chất lớn chưa được khai thác).

– Mangan kim loại được điều chế bằng cách chuyển pirolusit (MnO_2) thành Mn_3O_4 rồi sau đó khử bằng nhôm.



$$3MnO_2 \xrightarrow{t^o} Mn_3O_4 + O_2$$



$$3Mn_3O_4 + 8Al \xrightarrow{t^o} 9Mn + 4Al_2O_3$$

http://sachxua.thuvienso.info

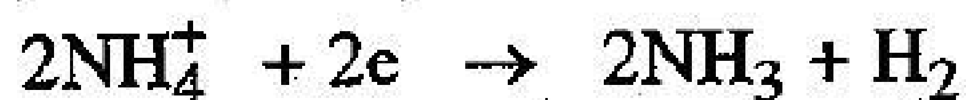
– Hàng năm thế giới tiêu thụ khoảng từ 10^6 đến 10^7 tấn Mn và chủ yếu được dùng trong các lĩnh vực sau :

+ Là hợp phần của hợp kim feromangan (khoảng 0,5% trong thép) vì nó phản ứng với cả oxi và lưu huỳnh do đó làm giảm lượng oxit và sunfua, tăng độ bền của thép.

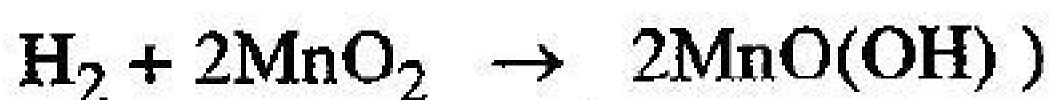
+ Làm chất oxi hóa dưới dạng kali pemanganat ($KMnO_4$) và mangan đioxit (MnO_2).

+ Trong pin khô (ví dụ pin Leclanché), dưới dạng mangan đioxit, gây phản ứng để khử sự phân cực hóa catôt than chì.

(Khử H_2 được tạo ra ở catôt làm bằng than chì để phản ứng (ở catôt) khỏi ngừng lại



$$2NH_4^+ + 2e \rightarrow 2NH_3 + H_2$$



$$H_2 + 2MnO_2 \rightarrow 2MnO(OH)\ )$$

+ Là phân vi lượng cho một số loài thực vật.

IV. COBAN (Co)

– Coban chiếm khoảng 0,0025% khối lượng vỏ Trái Đất.

Các quặng coban gồm có smantit ($CoAs_2$) và cobantit ($CoAsS$) và thường tồn tại với quặng của các kim loại khác đặc biệt là mangan.

– Coban được điều chế bằng cách nướng các quặng nói trên chuyển thành oxit rồi sau đó khử bằng than cốc.

Ví dụ :



$$3CoAs_2 + 2O_2 \xrightarrow{t^o} Co_3O_4 + 6As$$



$$Co_3O_4 + 4C \xrightarrow{t^o} 3Co + 4CO$$

http://sachxua.thuviensO.info

– Hàng năm thế giới tiêu thụ khoảng 10^4 đến 10^5 tấn coban và được dùng chủ yếu trong các lĩnh vực sau :

+ Hợp phần của hợp kim để phủ lên bề mặt các kim loại thành lớp bảo vệ, hợp kim với thép để chế tạo nam châm vĩnh cửu (ví dụ alnico : Al, Ni, Co, Fe).

+ Coban-60 là nguồn phóng xạ điều trị bệnh ung thư.

+ Làm chất màu (màu xanh CoO) trong công nghiệp gốm, sứ.

+ Là hợp phần của vitamin B_{12}.

+ Là phân vi lượng của một số loài thực vật.

+ Một trong những phức chất của coban (II) được dùng làm chất chỉ thị về độ ẩm.



$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons CoCl_4^{2-} + 6H_2O$$

tím nhạt	xanh đậm
Phức tím nhạt được tạo thành khi có mặt của nước (hay môi trường ẩm)	Phức xanh được tạo thành trong môi trường khô ráo

Trong môi trường ẩm ướt, cân bằng của phản ứng trên dịch chuyển về bên trái. Ngược lại trong môi trường khô ráo cân bằng dịch chuyển về bên phải.

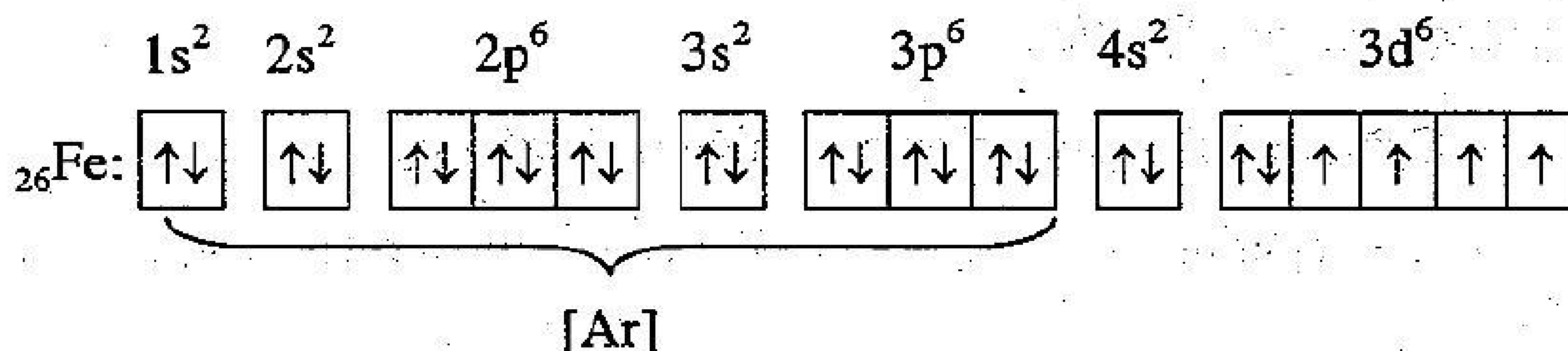
Chẳng hạn, người ta dùng silicagen có trộn thêm Co (II) màu xanh làm chất chống ẩm. Sau một thời gian, khi đã hút nhiều hơi ẩm, nó mất màu xanh mà chuyển sang màu tím nhạt. Khi đó, chất hút ẩm đã hết hiệu lực.

Do tầm quan trọng về nhiều mặt (tính chất đặc trưng của NTCT và ứng dụng) nên các kim loại sắt, crom, đồng được trình bày kĩ hơn trong các phần dưới đây.

http://sachxua.thuvienso.info

§4. SẮT

Sắt thuộc nhóm VIIIB trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Cấu hình electron của nguyên tử sắt :



Sắt là một kim loại chuyển tiếp điển hình.

– Fe có hai trạng thái oxi hóa phổ biến là +2 và +3. Ngoài ra còn có trạng thái oxi hóa +6.

– Hợp chất có màu lục nhạt đối với các muối sắt (II) và màu nâu đối với các muối sắt (III).

– Là chất xúc tác quan trọng (trong quá trình điều chế NH_3 từ N_2 và H_2).

– Là chất có tính sắt từ.

– Tạo ra nhiều phức chất như $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ v.v...

Tính chất của sắt (xem bảng 16-3).

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Sắt nguyên chất có màu trắng bạc, tương đối nặng (khối lượng riêng là 7,85g/cm^3), nóng chảy ở 1535°C, sôi ở 2750°C, dẫn điện và dẫn nhiệt kém đồng và nhôm.

http://sachxua.thuvienso.info

Sắt rất dễ bị nam châm hóa nên được dùng làm lõi của động cơ điện.

Sắt có tính dẻo, dễ bị dát mỏng và dễ kéo sợi.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Sắt là một kim loại hoạt động trung bình.

1. Tác dụng với phi kim

Sắt tác dụng với hầu hết các phi kim khi đun nóng. Với các phi kim mạnh là những chất oxi hóa mạnh như clo, oxi... sẽ tạo thành các hợp chất trong đó sắt có số oxi hóa +3.

Ví dụ :



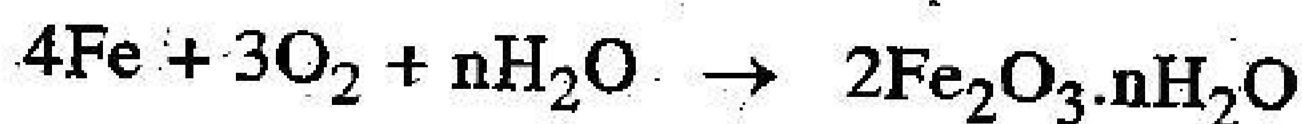
- $2Fe(r) + 3Cl_2(k) \xrightarrow{t^o} 2FeCl_3(r)$ Phản ứng phát nhiệt mạnh



- $3Fe(r) + 2O_2(k) \xrightarrow{t^o} Fe_3O_4(r)$ Phản ứng phát nhiệt mạnh

Fe_3O_4 là một hợp chất ion, tinh thể được tạo nên bởi các ion O^{2-}, ion Fe^{2+} và ion Fe^{3+}. Trong quá trình phản ứng, một phần sắt bị oxi hóa thành Fe^{2+}, một phần bị oxi hóa thành Fe^{3+}. Trong chất rắn, trung bình cứ có 1 ion Fe^{2+} thì có 2 ion Fe^{3+} và 4 ion O^{2-}.

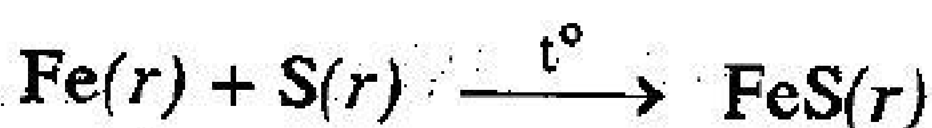
- Trong không khí ẩm, sắt dễ bị rỉ theo phản ứng :



$$4Fe + 3O_2 + nH_2O \rightarrow 2Fe_2O_3.nH_2O$$

Đối với các phi kim yếu hơn như lưu huỳnh,... tạo thành hợp chất trong đó sắt có số oxi hóa +2.

Ví dụ :



$$Fe(r) + S(r) \xrightarrow{t^o} FeS(r)$$

http://sachxua.thuvienso.info

2. Tác dụng với các hợp chất

Thế điện cực chuẩn của sắt là :



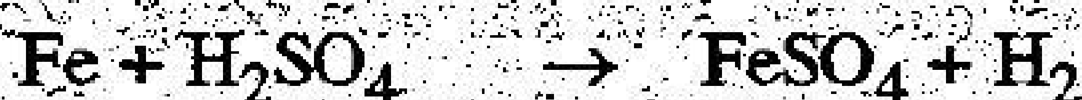
$$Fe^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Fe(r) \qquad E^o = -0,44V$$

Qua đó ta thấy sắt có tính khử trung bình.

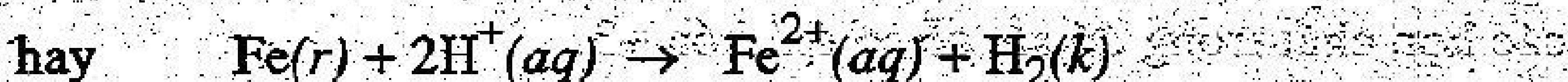
– Sắt dễ tan trong dung dịch axit clohiđric, axit sunfuric loãng :



$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$



$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$$



hay $$Fe(r) + 2H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(k)$$

Đối với axit có tính oxi hóa mạnh như HNO_3 thì sản phẩm của phản ứng không phải là hiđro mà là muối của sắt và một oxit của nitơ như N_2O, NO, NO_2... Ở nhiệt độ thường, trong axit nitric đặc và axit sunfuric đặc nó tạo thành một lớp oxit bảo vệ và kim loại trở nên "thụ động", không bị hòa tan.

– Sắt đẩy các kim loại kém hoạt động hơn ra khỏi dung dịch muối của chúng.

Ví dụ :



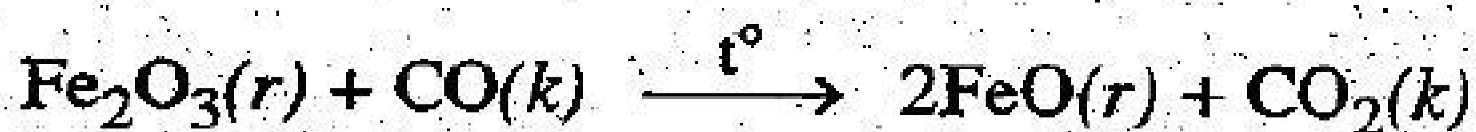
$$Fe(r) + Cu(NO_3)_2(aq) \rightarrow Fe(NO_3)_2(aq) + Cu(r)$$

3. Các hợp chất của sắt (II) : sắt (II) oxit, sắt (II) hiđroxit và muối sắt (II)

– Sắt (II) oxit, FeO

Sắt (II) oxit được điều chế bằng cách khử sắt (III) oxit (Fe_2O_3) bằng khí hiđro hay khí cacbon monooxit ở 500^oC.

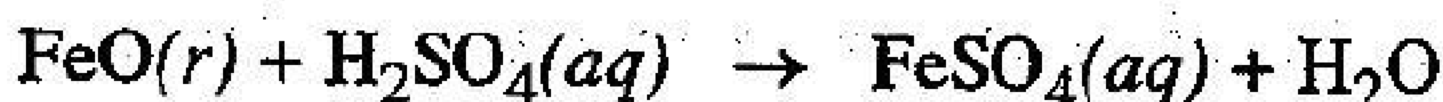
http://sachxua.thuvienso.info



$$Fe_2O_3(r) + CO(k) \xrightarrow{t^\circ} 2FeO(r) + CO_2(k)$$

Sắt (II) oxit là một chất bột màu đen, không tan trong nước. Nó không tan trong dung dịch kiềm nhưng dễ tan trong dung dịch axit : FeO là oxit bazơ.

Ví dụ :



$$FeO(r) + H_2SO_4(aq) \rightarrow FeSO_4(aq) + H_2O$$

– Sắt (II) hiđroxit, $Fe(OH)_2$

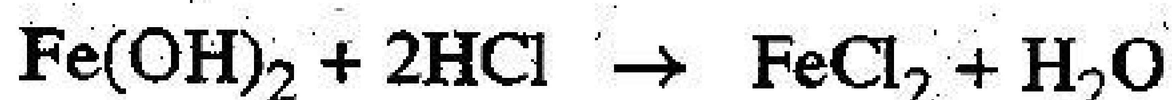
Sắt (II) hiđroxit được điều chế bằng cách cho dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối sắt (II)



$$Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(r)$$

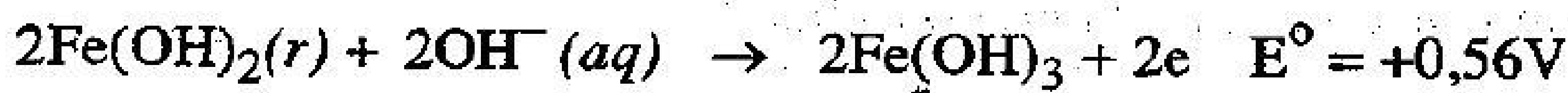
Sắt (II) hiđroxit kết tủa màu trắng, không tan trong nước, dễ tan trong dung dịch axit : nó là một hiđroxit bazơ.

Ví dụ :

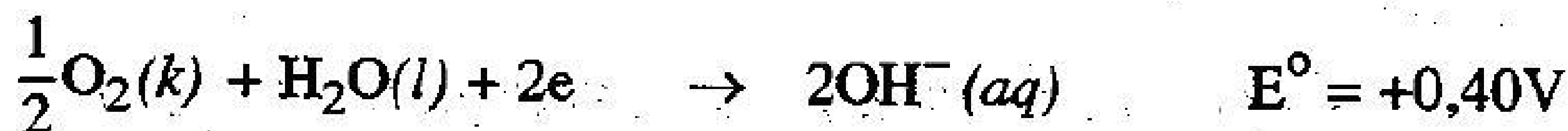


$$Fe(OH)_2 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$$

Trong dung dịch kiềm, oxi của không khí hay oxi hòa tan trong dung dịch oxi hóa $Fe(OH)_2$ thành $Fe(OH)_3$:



$$2Fe(OH)_2(r) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2e \quad E^\circ = +0,56V$$



$$\frac{1}{2}O_2(k) + H_2O(l) + 2e \rightarrow 2OH^-(aq) \quad E^\circ = +0,40V$$

Do vậy, $Fe(OH)_2$ mới được điều chế có màu trắng nhanh chóng bị chuyển thành màu lục rồi cuối cùng thành màu đỏ nâu (khi tiếp xúc với không khí đã biến thành $Fe(OH)_3$).

Trong dung dịch axit, sắt (II) khó bị oxi hóa bởi oxi thành sắt (III) hơn trong dung dịch kiềm.

http://sachxua.thuvienso.info

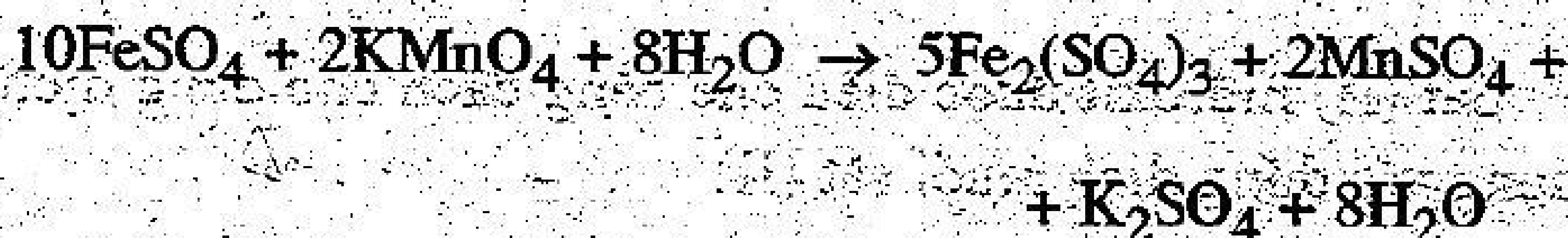
– Muối sắt (II)

Muối sắt (II) được điều chế bằng cách cho sắt tác dụng với dung dịch axit rồi cho bay hơi. Đa số muối sắt (II) thường tồn tại ở dạng tinh thể hiđrat như $FeSO_4.7H_2O$, $FeCl_2.4H_2O$, $Fe(NO_3)_2.6H_2O$ v.v...

Đa số muối sắt (II) tan trong nước.

Các muối sắt (II) dễ bị oxi hóa thành muối sắt (III).

Ví dụ :



$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2O \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

4. Các hợp chất của sắt (III) : sắt (III) oxit, sắt (III) hiđroxit, muối sắt (III)

– Sắt (III) oxit, Fe_2O_3

Sắt (III) oxit được điều chế bằng cách nung sắt (III) hiđroxit :



$$2Fe(OH)_3(r) \xrightarrow{t^o} Fe_2O_3(r) + 3H_2O(k)$$

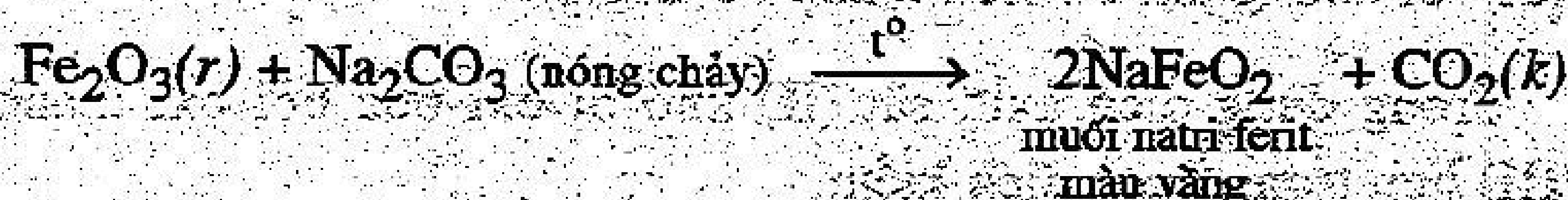
Sắt (III) oxit là một chất rắn màu đỏ nâu, không tan trong nước, tan trong axit : nó là một oxit bazơ.

Ví dụ :



$$Fe_2O_3(r) + 6HCl(aq) \rightarrow 2FeCl_3(aq) + 3H_2O(l)$$

Tuy nhiên, bên cạnh tính bazơ là chủ yếu, Fe_2O_3 còn có tính axit : tan trong kiềm nóng chảy hay cacbonat kim loại kiềm nóng chảy tạo thành muối ferit :



$$Fe_2O_3(r) + Na_2CO_3\ (\text{nóng chảy}) \xrightarrow{t^o} 2NaFeO_2 + CO_2(k)$$

muối natri ferit
màu vàng

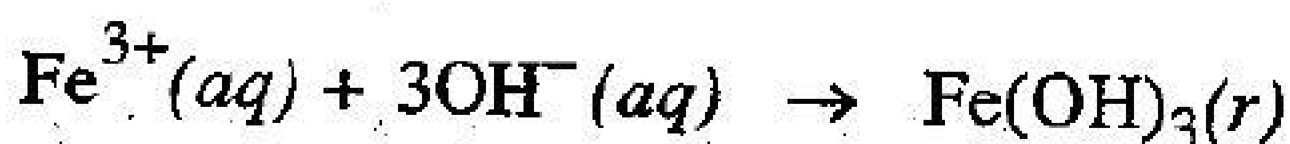
http://sachxua.thuvienso.info

– Oxit sắt từ, Fe_3O_4

Oxit sắt từ cũng được coi là muối ferit của sắt (II) $Fe(FeO_2)_2$ trong đó tỉ lệ Fe^{2+} : Fe^{3+} là 1 : 2.

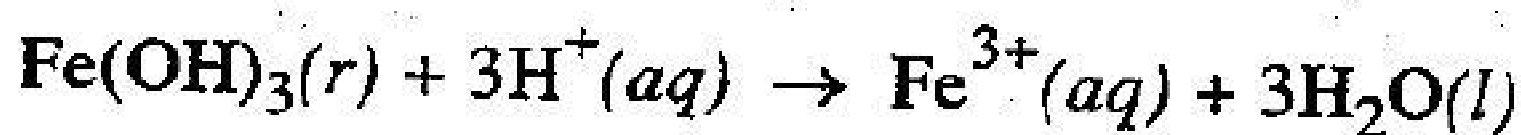
– Sắt (III) hiđroxit, $Fe(OH)_3$

Sắt (III) hiđroxit được điều chế bằng cách cho dung dịch muối sắt (III) tác dụng với dung dịch kiềm :

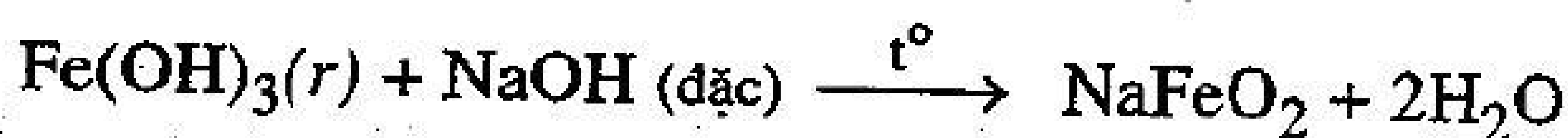


$$Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(r)$$

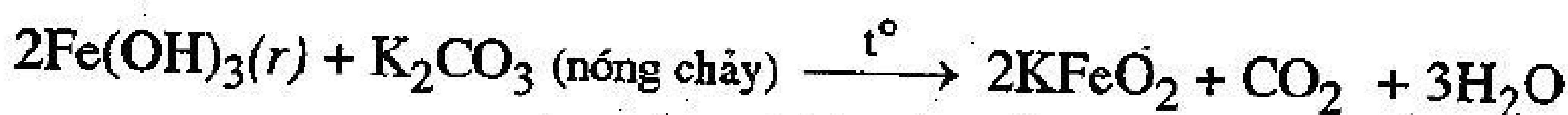
$Fe(OH)_3$ kết tủa màu đỏ nâu, không tan trong nước và có tính lưỡng tính : nó dễ tan trong dung dịch axit và tan rõ rệt trong dung dịch kiềm đặc, nóng (hoặc Na_2CO_3 hay K_2CO_3 nóng chảy).



$$Fe(OH)_3(r) + 3H^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$



$$Fe(OH)_3(r) + NaOH \text{ (đặc)} \xrightarrow{t^o} NaFeO_2 + 2H_2O$$



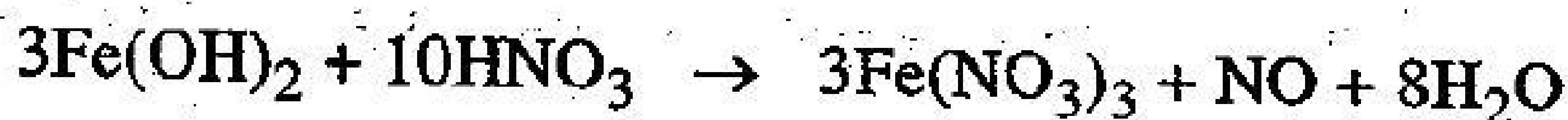
$$2Fe(OH)_3(r) + K_2CO_3 \text{ (nóng chảy)} \xrightarrow{t^o} 2KFeO_2 + CO_2 + 3H_2O$$

Sắt (III) hiđroxit thể hiện tính bazơ là chủ yếu.

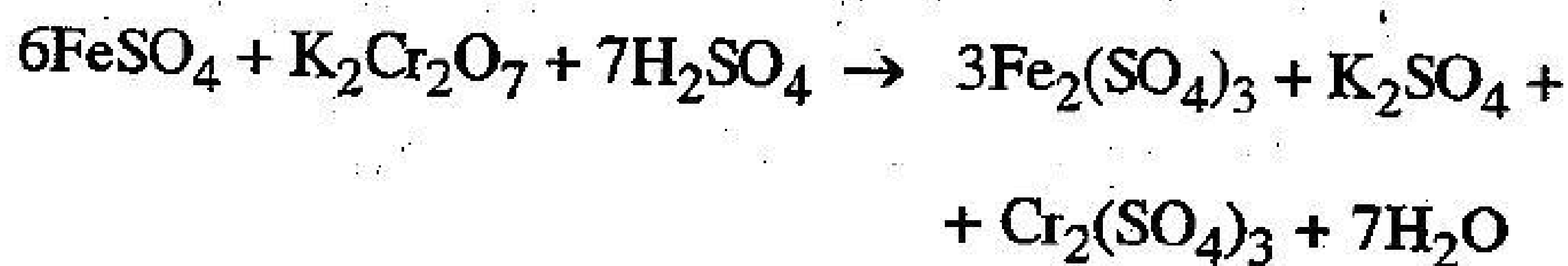
– Muối sắt (III)

+ Các muối sắt (III) được điều chế bằng cách oxi hóa các muối sắt (II) hoặc sắt (II) hiđroxit bằng các axit tương ứng.

Ví dụ :



$$3Fe(OH)_2 + 10HNO_3 \rightarrow 3Fe(NO_3)_3 + NO + 8H_2O$$



$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

http://sachxua.thuvienso.info

Khi kết tinh từ dung dịch, các muối sắt (III) thường ở dạng tinh thể hiđrat như $FeCl_3.6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$, $K_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3.24H_2O$ (phèn sắt) ...

+ Trong dung dịch muối sắt (III), ion Fe^{3+} ở dạng hiđrat hóa. Do có điện tích lớn và kích thước nhỏ nên ion Fe^{3+} tác dụng như một axit (Bronstet).



$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+ \quad K = 9 \times 10^{-4}$$

+ Các muối sắt (III) có tính oxi hóa, dễ bị khử đến sắt (II).



$$Fe^{3+}(aq) + e \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^o = +0,77V$$

Ví dụ :



$$2Fe^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq)$$



$$2Fe^{3+}(aq) + Zn(r) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + Zn^{2+}(aq)$$



$$2Fe^{3+}(aq) + SO_2(k) + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+$$

5. Phức chất của sắt (II) và sắt (III)

Sắt là một kim loại chuyển tiếp, có khả năng tạo ra nhiều phức chất.

Ví dụ :

– *Kali hexaxianoferat (III)* (hay còn gọi là kali ferixianua) :



$K_3[Fe(CN)_6]$.

Trong dung dịch nước, không có phản ứng của ion Fe^{3+} và ion CN^- vì phức chất trên phân li thành ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$:



$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

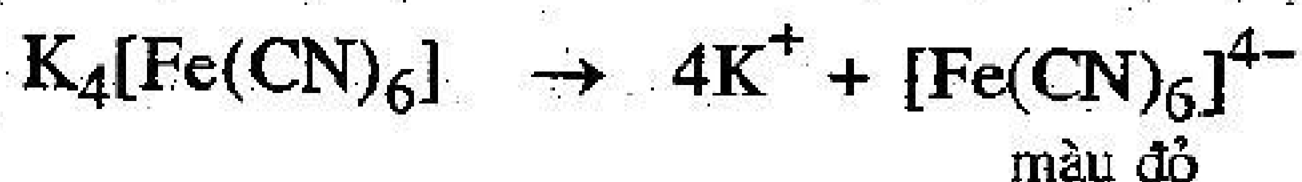
http://sachxua.thuvienso.info

Kali hexaxianoferat (III) là chất oxi hóa mạnh, đặc biệt trong môi trường kiềm.



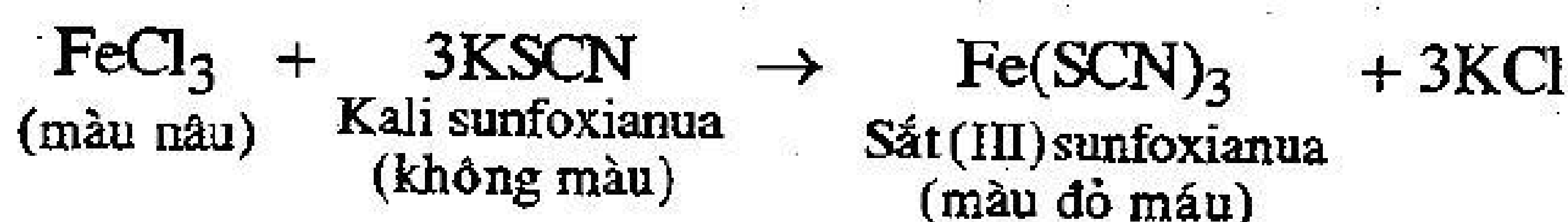
$$2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH + H_2S \rightarrow 2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + S$$

– *Kali hexaxianoferat (II)* (hay còn gọi là kali feroxianua)



$$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + \underset{\text{màu đỏ}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

– *Sắt (III) thioxianat* (hay còn gọi là sắt (III) sunfoxianua)



$$\underset{\text{(màu nâu)}}{FeCl_3} + \underset{\substack{\text{Kali sunfoxianua}\\\text{(không màu)}}}{3KSCN} \rightarrow \underset{\substack{\text{Sắt (III) sunfoxianua}\\\text{(màu đỏ máu)}}}{Fe(SCN)_3} + 3KCl$$

Phản ứng trên là phản ứng đặc trưng dùng để nhận biết muối sắt (III).

6. Hợp chất của sắt (VI)

Mặc dầu trong các hợp chất, sắt hầu như chỉ tồn tại ở trạng thái oxi hóa +2 và +3 nhưng người ta có thể điều chế được hợp chất của sắt (VI). Khi cho Fe_2O_3 tác dụng với dung dịch kiềm và clo, người ta thu được một dung dịch ion ferat FeO_4^{2-}.

Ion ferat là một chất oxi hóa rất mạnh, còn mạnh hơn cả ion pemanganat MnO_4^{2-}.

III. SẮT TRONG THIÊN NHIÊN - ĐIỀU CHẾ SẮT

Sắt là nguyên tố đứng hàng thứ tư về độ phổ biến trong vỏ Trái Đất sau oxi, silic và nhôm ; đứng hàng thứ hai trong số các kim loại, sau nhôm. Nó tạo thành gần 5% khối lượng vỏ Trái Đất và chiếm khoảng 95% khối lượng tất cả các kim loại mà loài người tiêu thụ.

http://sachxua.thuvienso.info

Chỉ trong một vài thiên thạch, sắt tồn tại ở trạng thái tự do còn trong vỏ Trái Đất sắt tồn tại dưới dạng quặng oxit như hematit (Fe_2O_3), manhetit (Fe_3O_4) và ít hơn là quặng cacbonat ($FeCO_3$), quặng pirit (FeS_2).

Sắt cũng tồn tại trong các cơ thể sống : nó rất cần thiết để sản xuất hemoglobin trong máu và chất diệp lục (clorophin) trong cây cỏ.

Sắt có tầm quan trọng hàng đầu trong kinh tế và công nghiệp vì :

– quặng sắt rất sẵn trong vỏ Trái Đất,

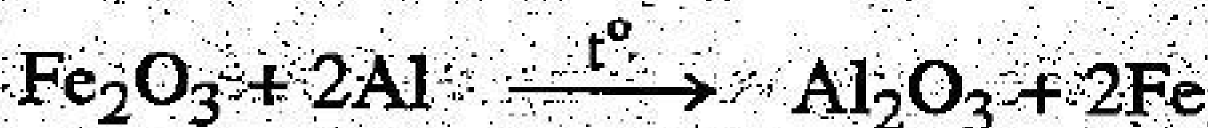
– dễ luyện sắt từ quặng,

– sắt có tính cơ học rất tốt.

Sắt nguyên chất được điều chế bằng cách dùng khí hiđro hay nhôm khử sắt (III) oxit hay điện phân dung dịch muối sắt (II) như $FeSO_4$, $FeCl_2$ ...



$$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^o} 2Fe + 3H_2O$$



$$Fe_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t^o} Al_2O_3 + 2Fe$$

Tuy nhiên, khác với hầu hết các kim loại khác, người ta rất ít sử dụng sắt nguyên chất mà chủ yếu dưới dạng hợp kim với cacbon : đó là gang và thép.

Gang là hợp kim của sắt với cacbon, trong đó cacbon chiếm từ 1,9 đến 5% ; ngoài ra còn một số nguyên tố khác.

Thép là hợp kim của sắt với cacbon, trong đó cacbon chiếm từ 0,15% đến dưới 2% ; ngoài ra còn một số nguyên tố khác.

IV. LUYỆN GANG TRONG LÒ CAO

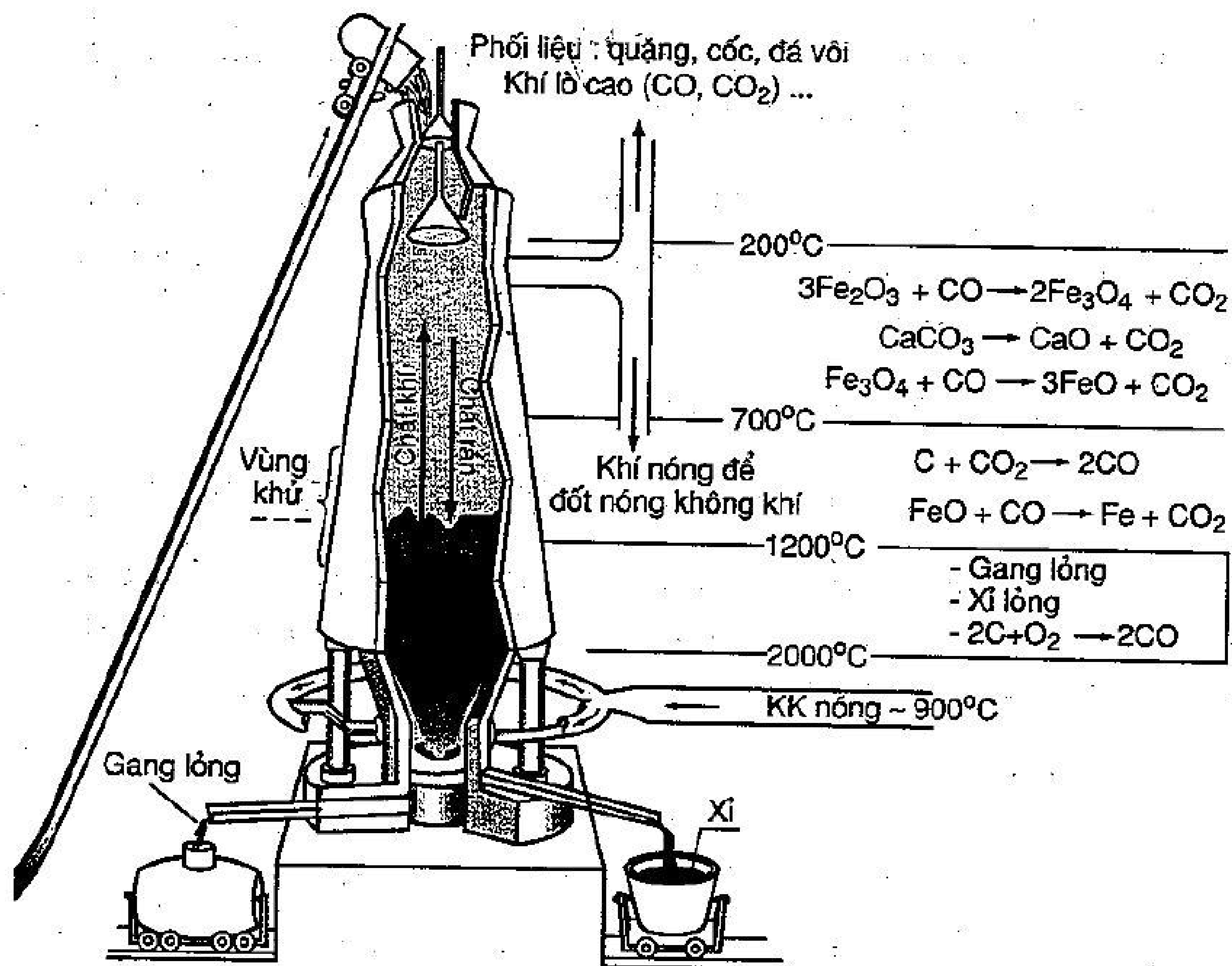
Trong lò cao quặng sắt oxit được khử bằng than cốc.

http://sachxua.thuvienso.info

Quặng chủ yếu để luyện gang là hematit (Fe_2O_3) và quặng sắt nâu ($Fe_2O_3.H_2O$). Cũng cần lưu ý rằng các quặng cacbonat và sunfua phải được chuyển trước thành oxit.

Than cốc được sản xuất bằng cách nung than đá trong lò kín ở nhiệt độ khoảng 1000°C từ 10 – 18 giờ. Sản phẩm của sự phân hủy được đem chưng cất và phần bã còn lại là than cốc chứa trên 96% cacbon, rất rắn và xốp.

1. Lò cao (hình 16-7)



Hình 16-7. Sơ đồ lò cao

http://sachxua.thuvienso.info

Lò cao có vỏ bằng thép, bên trong lót gạch chịu lửa. Đường kính của lò có thể tới 14m và chiều cao có thể tới 40m.

Lò gồm có ba phần : thân lò, bụng lò và nồi lò.

Từ trên thân lò phối liệu được nạp vào một cách tự động và liên tục.

Phối liệu gồm quặng sắt được nghiền nhỏ trộn với chất trợ dung và than cốc được xếp theo từng lớp xen kẽ nhau.

Nếu quặng sắt có lẫn nhiều đất, cát thì chất trợ dung là đá vôi. Ngược lại nếu quặng sắt có lẫn đá vôi thì chất trợ dung là cát (SiO_2).

2. Các phản ứng hóa học xảy ra trong lò cao (hình 16-7)

Phối liệu nạp vào lò di chuyển từ trên thân lò xuống dưới và chịu một loạt biến đổi vật lí và hóa học.

Không khí nóng khoảng $900^{o}C$ được thổi liên tục vào lò qua ống gió nằm ở đáy của bụng lò và ở nhiệt độ này đốt cháy than cốc tạo thành cacbon monooxit.



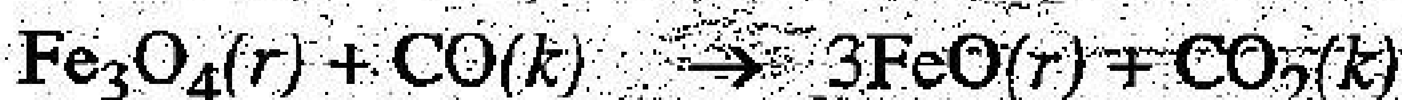
$$2C(r) + O_2(k) \rightarrow 2CO + \text{nhiệt}$$

Phản ứng trên tỏa nhiệt rất mạnh và nhiệt độ ở đáy lò lên tới $2000^{o}C$.

Cacbon monooxit bay lên, đi qua các lớp phối liệu và khử dần sắt oxit. Trong phần trên của lò, ở đó nhiệt độ không cao lắm, sắt (III) oxit bị khử một phần thành oxit sắt từ rồi thành sắt (II) oxit.

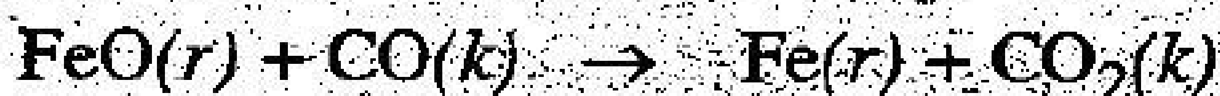


$$3Fe_2O_3(r) + CO(k) \rightarrow 2Fe_3O_4(r) + CO_2(k)$$



$$Fe_3O_4(r) + CO(k) \rightarrow 3FeO(r) + CO_2(k)$$

Trong phần nóng hơn, sắt (II) oxit lại bị khử thành sắt

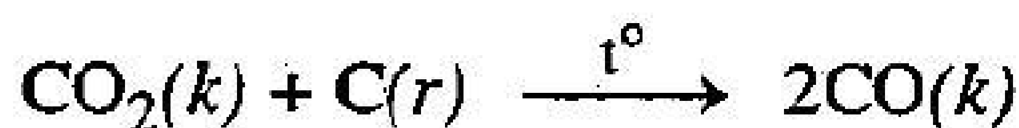


$$FeO(r) + CO(k) \rightarrow Fe(r) + CO_2(k)$$

http://sachxua.thuvienso.info

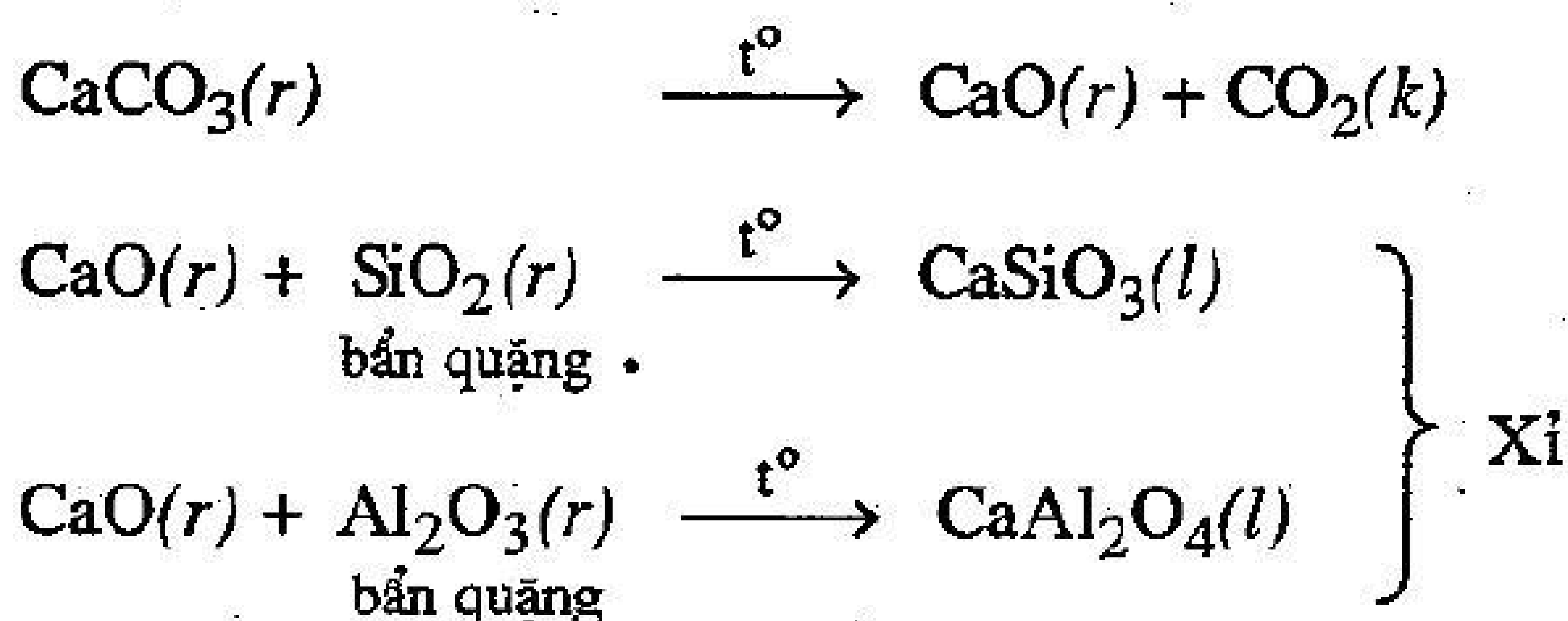
Sắt kim loại di chuyển xuống phía bụng lò, nóng chảy, hòa tan khoảng 5% cacbon và tạo thành gang lỏng chảy xuống dưới nồi lò.

Cacbon đioxit được tạo thành trong quá trình khử sắt oxit bay lên phía trên, tác dụng với than cốc tạo thành cacbon monooxit tiếp tục khử quặng sắt.



$$CO_2(k) + C(r) \xrightarrow{t^o} 2CO(k)$$

Ở nhiệt độ cao, đá vôi (chất trợ dung) phản ứng với đất sét, cát chứa trong bẩn quặng theo phản ứng :



$$CaCO_3(r) \xrightarrow{t^o} CaO(r) + CO_2(k)$$

$$CaO(r) + \underset{\text{bẩn quặng}}{SiO_2(r)} \xrightarrow{t^o} CaSiO_3(l)$$

$$CaO(r) + \underset{\text{bẩn quặng}}{Al_2O_3(r)} \xrightarrow{t^o} CaAl_2O_4(l)$$

(hai sản phẩm trên: Xỉ)

Hỗn hợp canxi silicat và canxi aluminat được gọi là xỉ lò cao.

Xỉ nhẹ hơn gang khoảng bốn lần, nổi lên trên bề mặt gang lỏng tạo thành lớp bảo vệ gang không bị oxi hóa bởi luồng không khí thổi vào.

Cứ sau một thời gian, người ta lại tháo xỉ ra theo cửa trên của lò và tháo gang ra theo cửa dưới.

Một lượng lớn xỉ lò cao được dùng để trung hòa đất canh tác có tính axit. Sẽ là một tổn thất lớn về kinh tế và môi trường nếu không sử dụng được xỉ lò cao.

Khí lò cao

Ngoài gang và xỉ tháo ra ở trên, người ta còn thu được khí lò cao.

Khí lò cao chủ yếu gồm CO, CO_2, N_2 (từ không khí thổi vào lò), H_2 (do hơi nước trong phối liệu và trong không khí bị CO khử).

http://sachxua.thuvienso.info

Các khí trên được thu hồi dùng làm nhiên liệu đun nóng không khí thổi vào lò (vì CO và H_2 là chất cháy).

Một lò cao hiện đại có thể sản xuất tới 10.000 tấn gang một ngày. Vì than cốc là một chất khử đắt tiền nên trong mấy thập kỉ qua, ngành luyện kim đen trên toàn thế giới đã tìm mọi cách giảm lượng tiêu thụ than cốc. Chẳng hạn ở Pháp, năm 1960 cần tới 970kg than cốc để sản xuất một tấn gang nhưng đến năm 1980 chỉ cần 500kg. Gần đây ở Nhật Bản sử dụng một số lò hiện đại chỉ cần 350kg.

Hiện nay, trung bình để sản xuất 1 tấn gang cần khoảng 1,7 tấn quặng sắt, 0,5 tấn than cốc, 0,25 tấn vôi và 2 tấn không khí.

V. LUYỆN THÉP

Khoảng 90% lượng gang sản xuất được trong lò cao được dùng để luyện thép.

Tạp chất chủ yếu trong gang và thép như sau :

Tạp chất	% trong gang	% trong thép
C	3 – 5%	0,15 – 1,9%
Si	1 – 2%	0,03 – dưới 0,5%
S	0,05 – 0,10%	0,05 – dưới 0,08%
P	0,05 – 1,5%	0,05 – dưới 0,8%
Mn	0,5 – 1%	0,5 – 1%

Luyện thép từ gang là loại bỏ phần lớn tạp chất chứa trong gang.

Từ nửa thế kỉ nay, công nghệ luyện thép đã có những bước tiến rất lớn về kĩ thuật và quy mô để đáp ứng những đòi hỏi về số lượng và chất lượng thép.

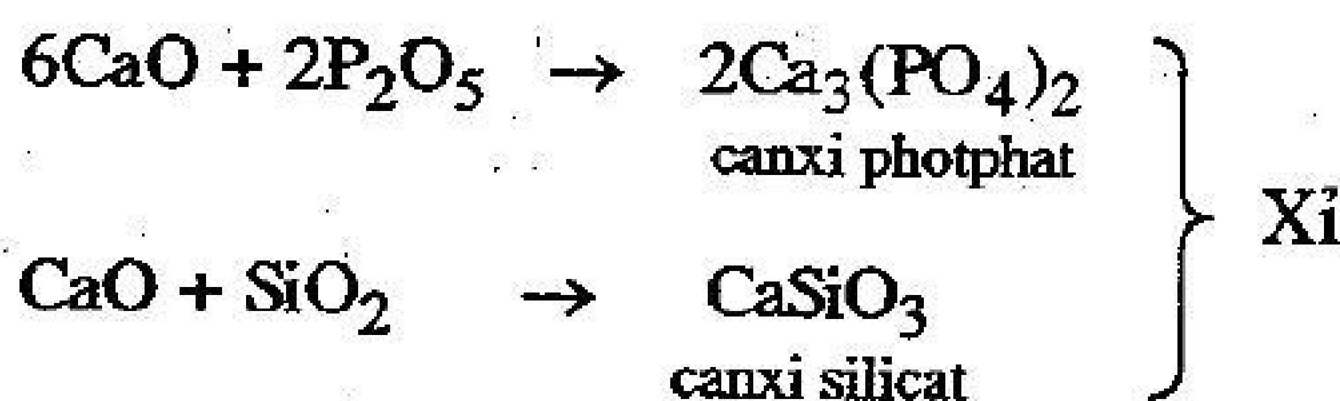
http://sachxua.thuvienso.info

Ngày nay có một số quá trình luyện thép chủ yếu sau :

1. Phương pháp Besme - Tomat. Phương pháp Besme cải tiến (phương pháp thổi oxi).
2. Phương pháp lò điện.
3. Phương pháp Mactanh.

Tất cả các phương pháp trên đều dựa trên cùng một nguyên lí chung : Loại bỏ các tạp chất C, Si, S và P trong gang lỏng bằng cách oxi hóa chúng. Sau đó thêm vào các nguyên tố khác như Mn, Cr, W v.v... để thu được thép có thành phần và tính chất mong muốn.

Trong quá trình luyện thép, C và S bị oxi hóa thành khí CO_2 và SO_2 rồi bay ra ngoài. Còn Si và P bị oxi hóa thành SiO_2 và P_2O_5. Các oxit này hóa hợp với vôi được đưa thêm vào lò để tạo thành xỉ.



$$6CaO + 2P_2O_5 \rightarrow \underset{\text{canxi photphat}}{2Ca_3(PO_4)_2}$$

$$CaO + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{canxi silicat}}{CaSiO_3}$$

} Xỉ

Hầu hết xỉ lấy ra từ lò luyện thép được dùng làm ximăng.

1. Phương pháp Besme-Tomat. Phương pháp thổi oxi

a) *Phương pháp Besme* (hình 16-8)

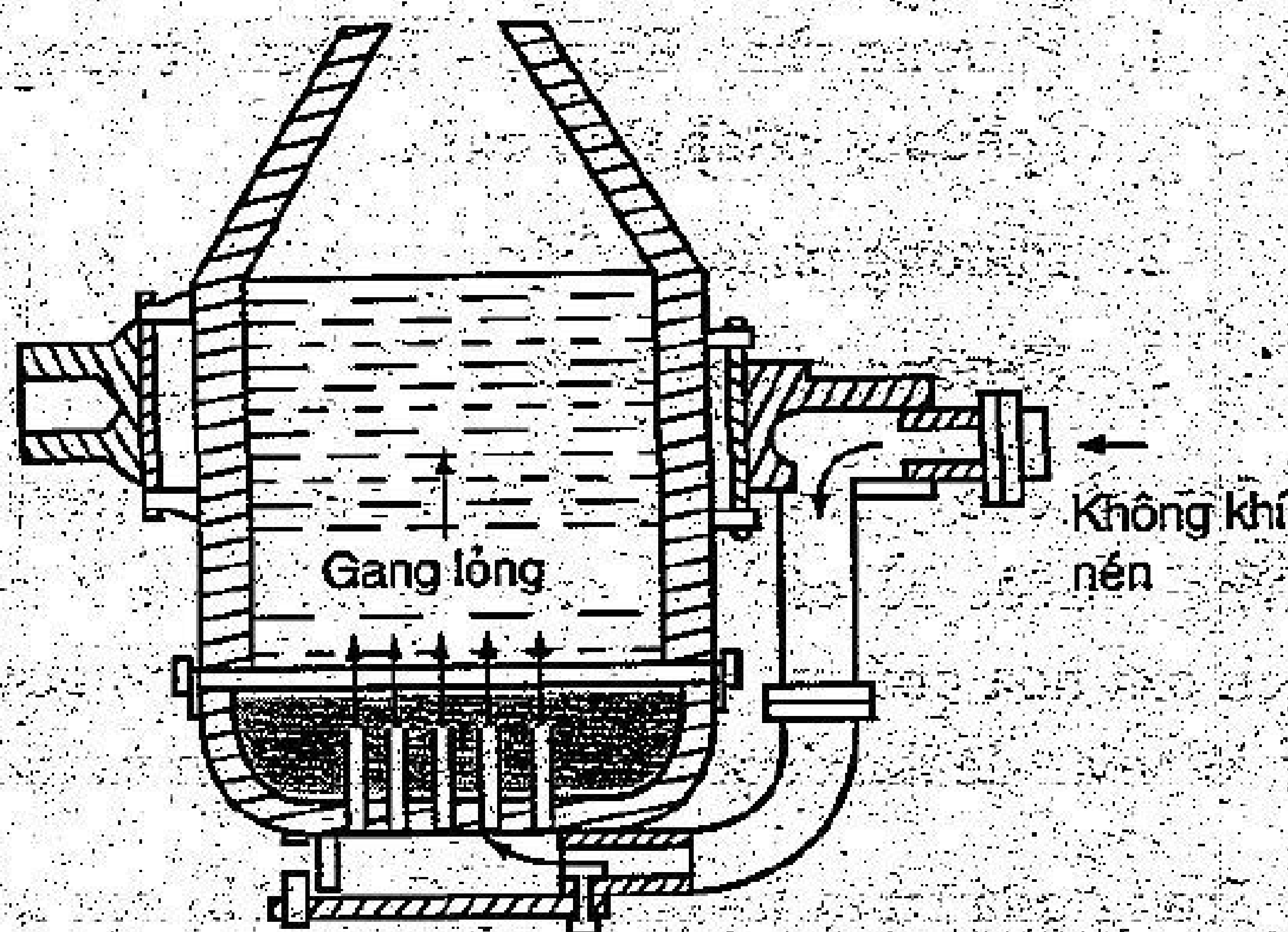
Phương pháp Besme luyện gang trong lò thổi. Lò có hình quả lê, vỏ ngoài bằng thép, bên trong lót gạch chịu lửa đinat*. Đáy lò có một số cửa để thổi không khí ở áp suất cao (cỡ 4 -5 atm) vào lò. Lò chuyển động theo trục nằm ngang để rót gang nóng chảy vào và để rót thép ra sau khi luyện.

* Có thành phần khoảng 17% Al_2O_3, 83% SiO_2, có tính axit.

http://sachxua.thuvienso.info

Gang lỏng được chuyển trực tiếp vào lò cùng với vôi... Luồng không khí mạnh thổi vào gang lỏng oxi hóa các tạp chất trong gang và tạo thành xỉ.

Xỉ lỏng nổi lên trên thép lỏng được tách ra trước.



Hình 16-8. Sơ đồ lò thổi (Besme-Tomat)

Quá trình luyện một mẻ gang thành thép trong lò Besme diễn ra rất nhanh, từ 15 đến 20 phút, nên không cho phép điều chỉnh thành phần của thép.

b) *Phương pháp Tomat*

Cũng luyện gang trong lò thổi như phương pháp Besme, chỉ khác là lớp lót trong lò bằng gạch chịu lửa có chứa MgO và CaO. Lớp lót này cho phép loại bỏ P mà phương pháp Besme không thực hiện được.

c) *Phương pháp thổi oxi* (hình 16-9)

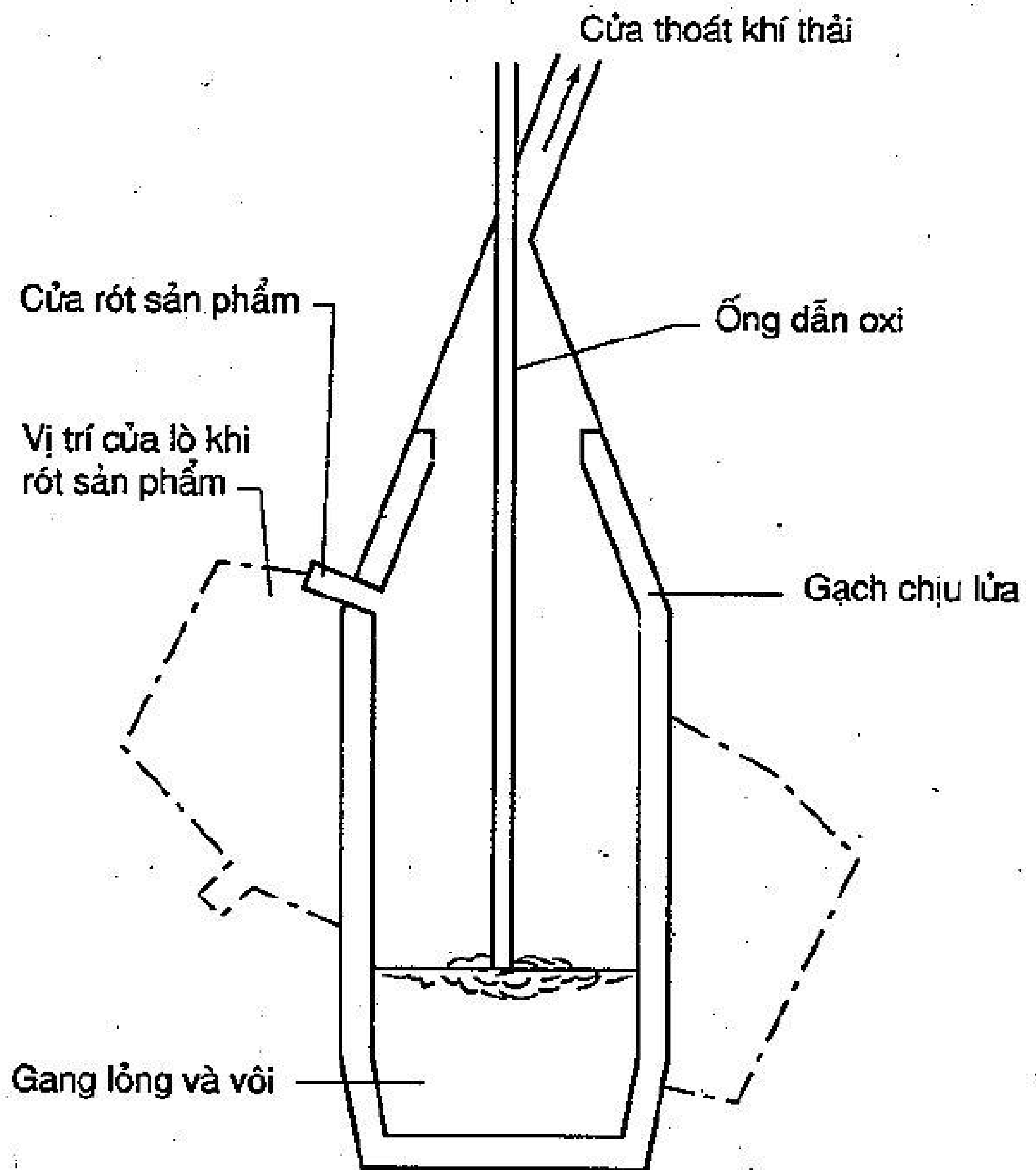
Phương pháp thổi oxi là phương pháp Besme cải tiến. Đây là phương pháp hiện đại nhất hiện nay.

Trong lò thổi, người ta không dùng không khí mà dùng oxi nguyên chất có áp suất cao (cỡ 10 atm) thổi vào lò qua một ống dẫn đi từ miệng lò đến bề mặt phối liệu.

http://sachxua.thuvienso.info

Phối liệu ở đây không chỉ là gang lỏng mà có cả quặng sắt, sắt thép phế liệu (bị rỉ) và vôi. Khí oxi có tốc độ lớn xùyên qua phế liệu nóng chảy và oxi hóa các tạp chất một cách nhanh chóng. Nhiệt tỏa ra trong phản ứng oxi hóa giữ cho phối liệu trong lò luôn ở thể lỏng.

Năm 1960 chỉ có 4% lượng thép trên toàn thế giới sản xuất dựa theo phương pháp này nhưng đến nay con số đó đã vượt quá 75% và sẽ còn tăng hơn nữa. Sở dĩ như vậy vì những lò lớn có đường kính 8m, cao 10m, chứa 300 tấn gang, luyện một mẻ thép chỉ hết 40 phút mà chất lượng lại cao.



Hình 16-9. Sơ đồ lò thổi oxi

2. Phương pháp lò điện (lò hồ quang) (hình 16-10)

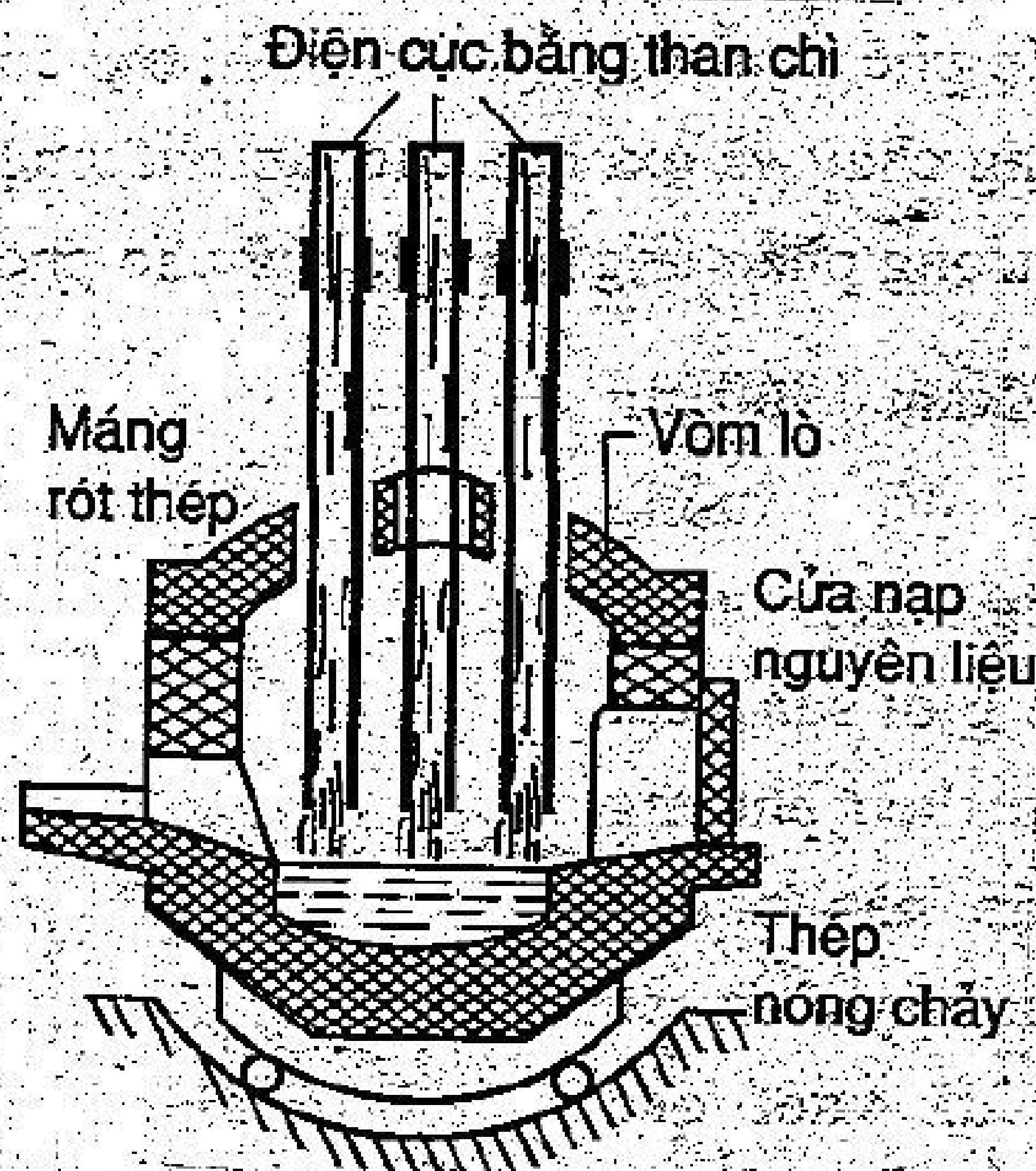
Là phương pháp luyện thép bằng lò điện.

Nhiệt đốt nóng là do hiệu ứng Jun sinh ra : dòng điện đi qua phối liệu lỏng giữa các điện cực bằng than chì.

http://sachxua.thuvienso.info

Nhiệt độ trong lò điện cao hơn và dễ điều chỉnh hơn các lò nêu trên nên có thể luyện được những loại thép đặc biệt trong thành phần có những kim loại khó nóng chảy như W (3350°C), Mo (2620°C), Cr (1850°C).

Tuy vậy, dung tích lò nhỏ, mỗi mẻ luyện không lớn, giá thành thép lại cao do giá điện đắt.



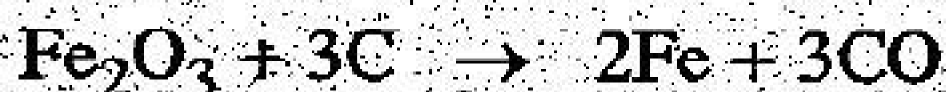
Hình 16-10. Sơ đồ lò điện

3. Phương pháp Mactanh (hình 16-11)

Trong lò Mactanh phối liệu gồm gang, sắt thép phế liệu, chất trợ dung. Lò được đốt nóng bằng dầu madút hoặc khí đốt với không khí nóng giàu oxi, nhiệt độ lên tới 1700°C.

Khí oxi và oxi trong sắt oxit (rỉ sắt) oxi hóa các tạp chất trong gang.

Ví dụ :

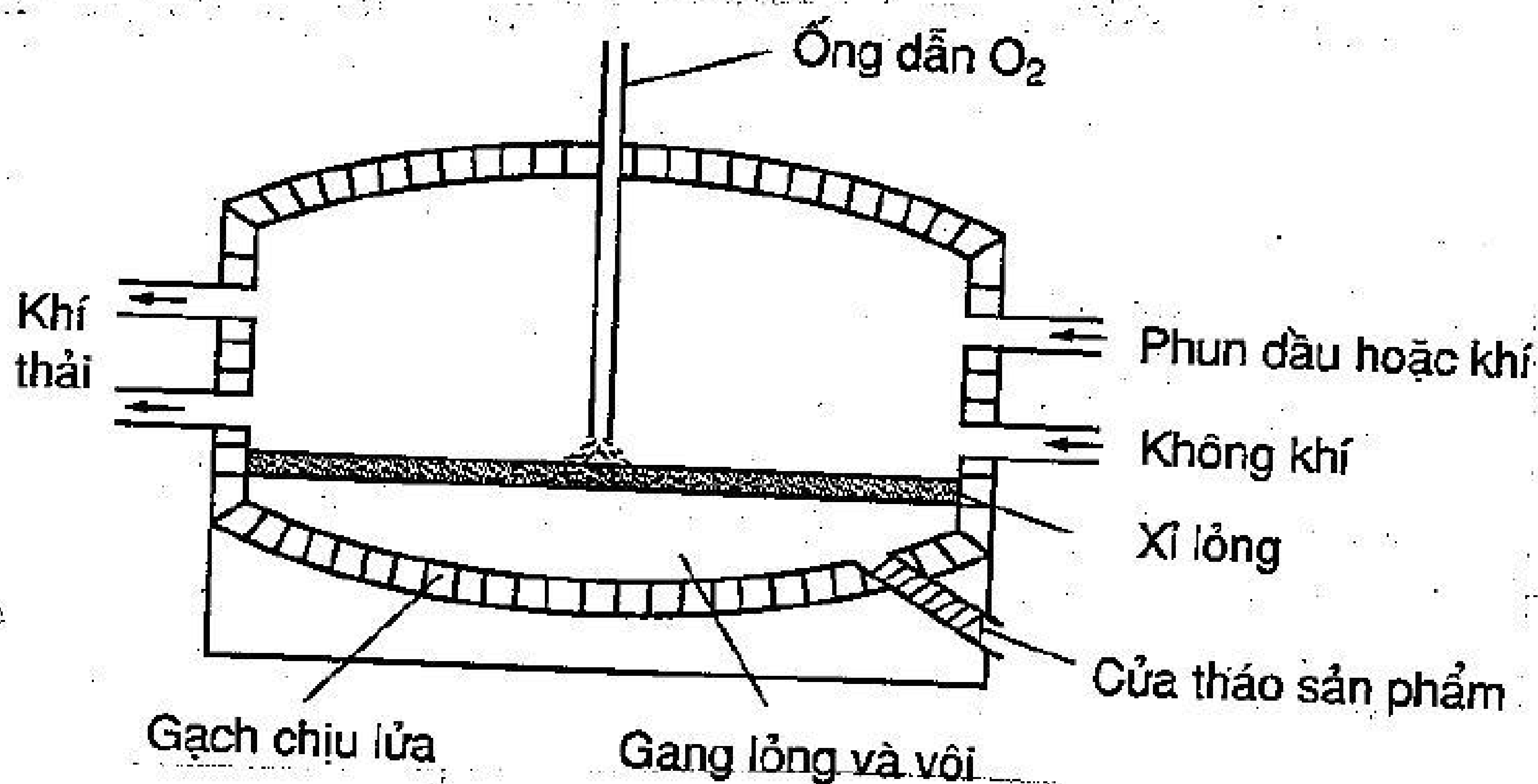


$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$$

Theo phương pháp Mactanh, người ta có thể tận dụng được sắt phế liệu, luyện được thép có chất lượng cao nhưng thời gian luyện một mẻ thép khá dài. Trong những lò lớn, luyện được một mẻ thép từ 300 tấn gang phải mất tới 10 giờ trong khi dùng phương pháp thổi oxi, trong một lò cùng dung lượng chỉ mất 40 phút.

http://sachxua.thuvienso.info

Vì vậy ở những nước có nền công nghiệp phát triển như nước Anh chỉ có khoảng 10% thép được luyện theo phương pháp này, còn ở nước Pháp thực tế coi như không dùng nữa.



Hình 16-11. Sơ đồ lò Mactanh

VI. HỢP KIM CỦA SẮT - TÍNH CHẤT - ỨNG DỤNG

1. Gang

Chỉ khoảng 10% gang luyện trong lò cao được dùng trực tiếp.

Gang có tính cơ học kém, tuy rắn nhưng không chịu được va đập. Gang dễ đúc và người ta thường dùng để đúc các bệ máy, ống dẫn nước v.v...

Nói chung, sản phẩm làm từ gang có giá thành rẻ.

2. Thép

Hiện nay có tới 8000 chủng loại thép khác nhau. Cần chú ý rằng : hai loại thép có thành phần rất gần nhau nhưng có thể có tính chất rất khác nhau.

http://sachxua.thuvienso.info

Dựa vào thành phần hóa học và tính chất cơ học, người ta chia thép thành hai nhóm chính :

a) *Thép thông dụng*

– *Thép mềm* : chứa dưới 0,3%C. Thép mềm dễ gia công, được dùng kéo sợi, cán thành thép lá.

– *Thép cứng* : chứa từ 0,3 đến 1,9% C được dùng để chế tạo các công cụ, các chi tiết máy.

b) *Thép đặc biệt*

Đưa thêm vào thép thường một số nguyên tố làm cho thép có những tính chất đặc biệt.

– Chẳng hạn thép mangan (chứa 13% Mn) rất cứng dùng làm máy nghiền đá.

– Thép chứa khoảng 20% Cr và 10% Ni rất cứng và không rỉ được dùng làm dụng cụ gia đình (thìa, nĩa...), dụng cụ phẫu thuật v.v...

– Thép chứa khoảng 18% W và 5% Cr rất cứng dùng làm dụng cụ cắt gọt.

– Vonfam làm cho sắt thép cứng hơn và dẻo hơn.

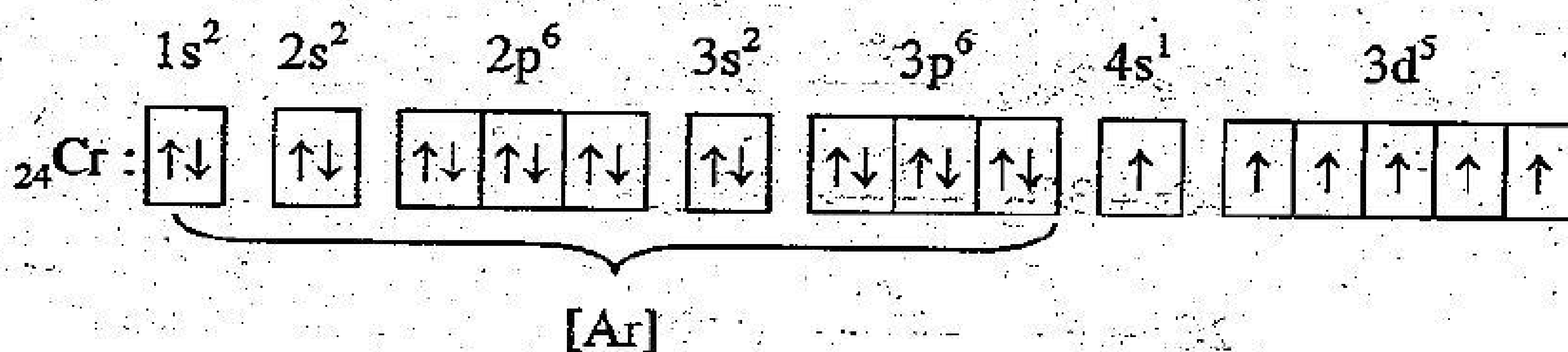
Hàng năm, toàn thế giới tiêu thụ cỡ 1 tỉ tấn gang thép ! Ở nước ta, khu liên hiệp gang thép Thái Nguyên là khu gang thép lớn nhất nước gồm có 3 lò cao, 2 lò Mactanh và một số lò điện hồ quang. Trong chiến tranh chống Mĩ, khu gang thép bị tàn phá nặng nề, nay đang có kế hoạch phục hồi và phát triển.

§5. CROM

Crom thuộc nhóm VIB trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

Cấu hình electron của nguyên tử crom :

http://sachxua.thuvienso.info



Crom là một kim loại chuyển tiếp điển hình.

Nó có các trạng thái oxi hóa +2, +3, +6 ; các hợp chất ứng với mỗi trạng thái oxi hóa đều có màu đặc trưng và rất đẹp nên nguồn gốc của từ "crom" có nghĩa là màu sắc.

Tính chất của crom (xem bảng 16-3).

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Crom là kim loại có màu xám thép, nặng (có khối lượng riêng là 7,18 g/cm^3). Crom nóng chảy ở 1850^oC, sôi ở 2672^oC. Crom là một trong những kim loại cứng nhất, có thể rạch được thủy tinh, và là thành phần quan trọng của hợp kim : nó truyền cho hợp kim tính cứng và tính chịu nhiệt tốt.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Crom là một chất khử tốt.

Ở dạng bột, nó tác dụng nhanh chóng và hoàn toàn với oxi. Tuy nhiên ở dạng khối, Cr được một lớp oxit Cr_2O_3 trong suốt bảo vệ nên chống ăn mòn rất tốt. Crom không bị oxi hóa trong không khí, ngay cả trong không khí ẩm, do đó người ta mạ crom lên bề mặt các kim loại kém bền hơn để làm lớp bảo vệ.

1. Tác dụng với đơn chất

Ở nhiệt độ cao, crom tác dụng mãnh liệt với các phi kim như các halogen, oxi, lưu huỳnh, nitơ v.v...

http://sachxua.thuvienso.info



Ví dụ : $2Cr + 3Cl_2 \xrightarrow{t^o} 2CrCl_3$



$$4Cr + 3O_2 \xrightarrow{t^o} 2Cr_2O_3$$



$$2Cr + N_2 \xrightarrow{t^o} 2CrN$$

2. Tác dụng với hợp chất

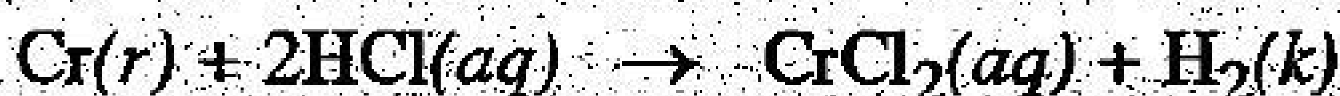
Thế điện cực chuẩn của crom :



$$Cr^{2+}(aq) + 2e \; = \; Cr(r) \qquad E^o = -0,91V$$

cho biết nó là chất khử tốt.

– Crom khử được H^+ của các dung dịch axit HCl, H_2SO_4 loãng, giải phóng hiđro và cho muối Cr (II) :



$$Cr(r) + 2HCl(aq) \rightarrow CrCl_2(aq) + H_2(k)$$



$$Cr(r) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CrSO_4(aq) + H_2(k)$$



hay : $Cr(r) + 2H^+(aq) \rightarrow Cr^{2+}(aq) + H_2(k)$

Trong HNO_3, H_2SO_4 đặc nguội, crom trở nên thụ động như trường hợp của sắt.

– Crom không tác dụng với nước tuy có thế điện cực rất âm do có lớp oxit bảo vệ.

3. Hợp chất của crom (II)

Crom (II) oxit, CrO ; Crom (II) hiđroxit, $Cr(OH)_2$; muối crom (II).

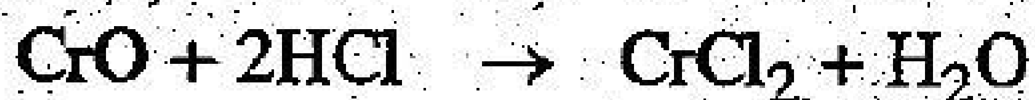
* *Crom (II) oxit, CrO*

Crom (II) oxit có dạng bột màu đen, được điều chế theo cách oxi hóa hỗn hống crom bằng không khí. Khi tiếp tục đun trong không khí crom (II) oxit chuyển thành crom (III) oxit.

http://sachxua.thuvienso.info

CrO là một oxit bazơ : nó tan trong dung dịch axit.

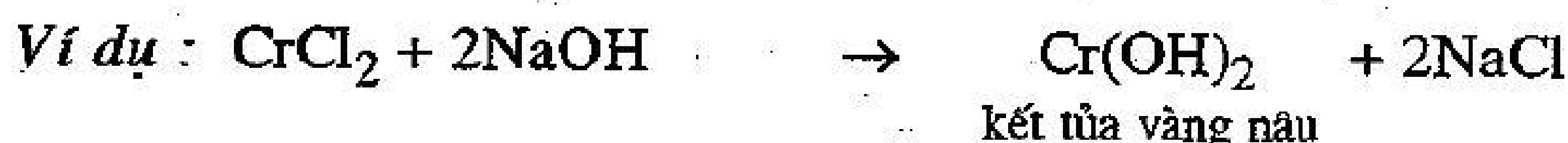
Ví dụ :



$$CrO + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2O$$

** Crom (II) hiđroxit, $Cr(OH)_2$*

$Cr(OH)_2$ được tạo nên khi cho dung dịch muối crom (II) tác dụng với một chất kiềm :



Ví dụ : $CrCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cr(OH)_2 + 2NaCl$ (kết tủa vàng nâu)



hay $Cr^{2+}(aq) + 2OH^-(dd) \rightarrow Cr(OH)_2(r)$

Kết tủa $Cr(OH)_2$ không tan trong nước, dễ tan trong dung dịch axit thành muối Cr (II) và dễ bị oxi hóa thành Cr (III) hiđroxit.

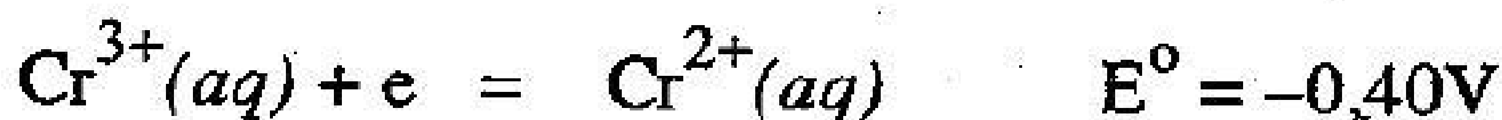


$$4Cr(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cr(OH)_3$$

– Muối crom (II)

Muối Cr (II) được điều chế bằng cách cho hòa tan crom kim loại trong dung dịch axit, trong môi trường khí không hoạt động (H_2).

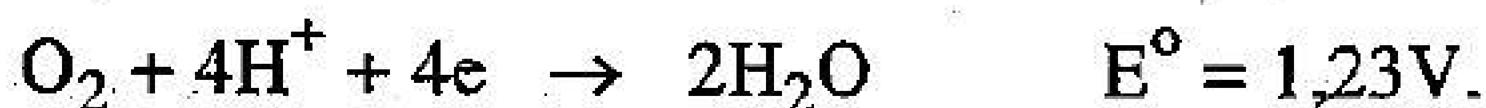
Thế của phản ứng



$$Cr^{3+}(aq) + e = Cr^{2+}(aq) \qquad E^o = -0,40V$$

Chứng tỏ rằng ion Cr^{2+} là một trong những chất khử mạnh nhất có thể tồn tại trong dung dịch nước.

Các dung dịch của ion Cr^{2+} tác dụng nhanh chóng với oxi trong không khí và oxi hòa tan trong nước để thành ion Cr^{3+}.



$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad E^o = 1,23V.$$

Vì vậy việc điều chế và bảo quản muối Cr (II) rất khó khăn.

http://sachxua.thuvienso.info

4. Hợp chất của crom (III)

Crom (III) oxit, Cr_2O_3 ; crom (III) hiđroxit, $Cr(OH)_3$; muối crom (III) ; phức chất của crom (III).

– Crom (III) oxit, Cr_2O_3

Crom (III) oxit được điều chế bằng cách đun nóng crom (III) hiđroxit.



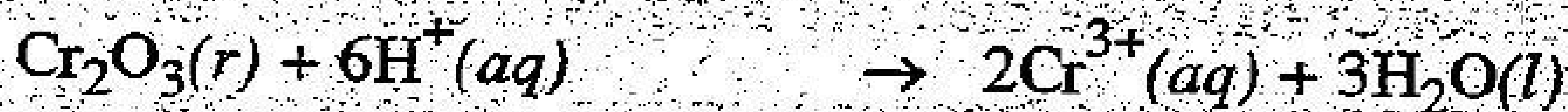
$$2Cr(OH)_3(r) \rightarrow \underset{\text{bột màu lục}}{Cr_2O_3(r)} + 3H_2O(l)$$

Trong công nghiệp, người ta sản xuất crom (III) oxit làm nguyên liệu để sản xuất crom kim loại bằng cách dùng than hay lưu huỳnh khử kali đicromat.

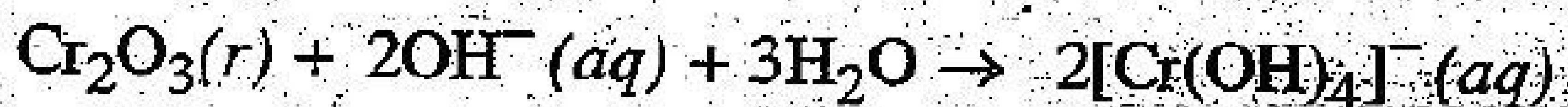


$$K_2Cr_2O_7 + S \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Cr_2O_3 không tan trong nước, tan trong dung dịch axit và dung dịch kiềm mạnh : nó là một oxit lưỡng tính.



$$Cr_2O_3(r) + 6H^+(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$



$$Cr_2O_3(r) + 2OH^-(aq) + 3H_2O \rightarrow 2[Cr(OH)_4]^-(aq)$$

– Crom (III) hiđroxit, $Cr(OH)_3$

Được điều chế bằng cách cho dung dịch muối crom (III) tác dụng với kiềm.

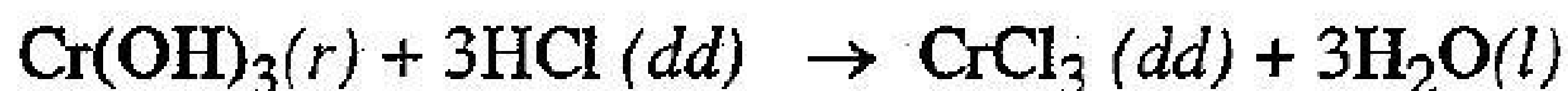


$$Cr^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow \underset{\text{Kết tủa màu xanh}}{Cr(OH)_3 \text{ rắn}}$$

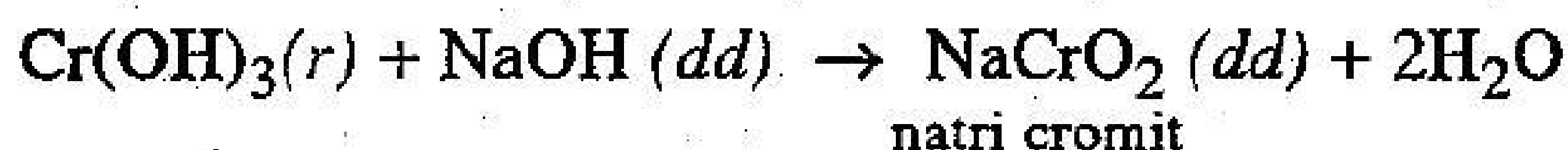
Crom (III) hiđroxit không tan trong nước, tan trong dung dịch axit tạo thành muối Cr (III), cũng như tan trong dung dịch kiềm tạo thành cromit : crom (III) hiđroxit có tính lưỡng tính.

http://sachxua.thuvienso.info

Ví dụ :



$$Cr(OH)_3(r) + 3HCl\ (dd) \rightarrow CrCl_3\ (dd) + 3H_2O(l)$$



$$Cr(OH)_3(r) + NaOH\ (dd) \rightarrow \underset{\text{natri cromit}}{NaCrO_2}\ (dd) + 2H_2O$$

hay :



$$Cr(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3\ H_2O$$



$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow CrO_2^- .2H_2O \text{ hay } [Cr(OH)_4]^-$$

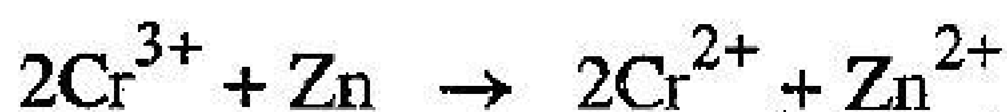
– *Muối crom (III)*

Muối crom (III) được điều chế bằng cách cho crom (III) oxit hay crom (III) hiđroxit tác dụng với dung dịch axit (các phản ứng ở hai phần trên).

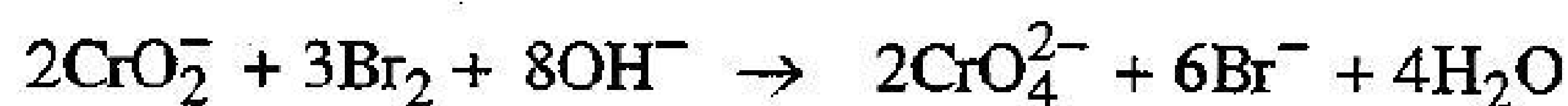
Khi kết tinh từ dung dịch, các muối crom (III) thường ở dạng tinh thể hiđrat như $CrCl_3.6H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3.18H_2O$ và có ý nghĩa thực tiễn nhất là phèn crom $K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$ dùng làm thuốc thuộc da và thuốc cầm màu khi nhuộm vải.

Vì ở trạng thái oxi hóa trung gian, ion Cr^{3+} trong dung dịch vừa có tính oxi hóa (trong môi trường axit) vừa có tính khử (trong môi trường bazơ) : nó có tính oxi hóa và tính khử vừa phải.

Ví dụ :



$$2Cr^{3+} + Zn \rightarrow 2Cr^{2+} + Zn^{2+}$$



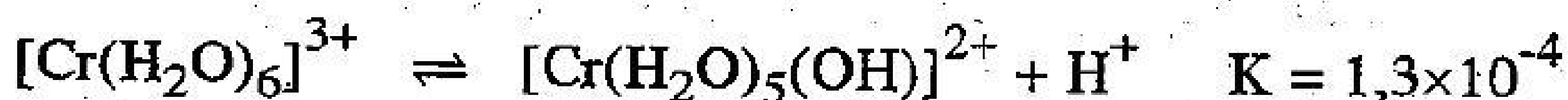
$$2CrO_2^- + 3Br_2 + 8OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 4H_2O$$

– *Phức chất của crom (III)*

Đặc trưng cho các phức chất của crom là phức chất của crom (III) trong đó phổ biến là các phức amino $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, các phức aquơ $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$...

http://sachxua.thuvienso.info

Cũng như đối với phức aquơ của sắt (III), dung dịch phức aquơ của crom (III) có tính axit yếu.

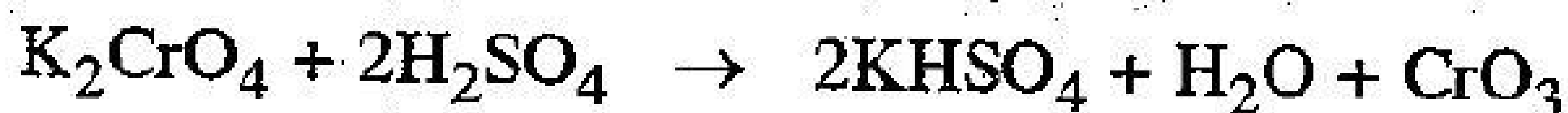


$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+ \qquad K = 1,3\times10^{-4}$$

5. Hợp chất của crom (VI)

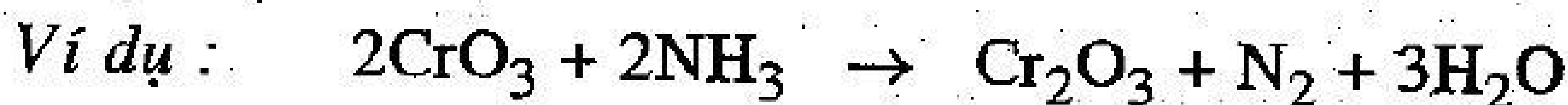
Crom (VI) oxit, CrO_3 ; axit cromic, H_2CrO_4 ; axit đicromic, $H_2Cr_2O_7$; muối cromat và muối đicromat.

– Crom (VI) oxit là những tinh thể hình kim, màu đỏ thẫm, được điều chế bằng cách cho axit sunfuric đặc tác dụng với dung dịch bão hòa kali cromat.



$$K_2CrO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + H_2O + CrO_3$$

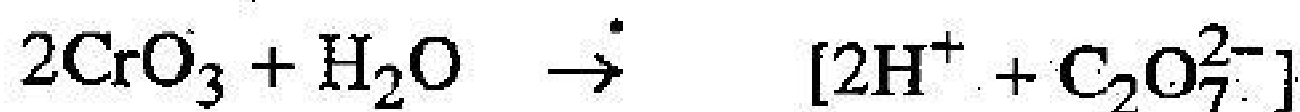
Crom (VI) oxit là chất oxi hóa mạnh. Khi cho tác dụng với S, P, C, NH_3 ... nó chuyển thành crom (III) oxit :



Ví dụ : $$2CrO_3 + 2NH_3 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 3H_2O$$

– CrO_3 là anhiđrit của hai axit : axit cromic (H_2CrO_4) và axit đicromic ($H_2Cr_2O_7$). Cả hai axit này đều không thể tách ra ở dạng tự do mà chỉ tồn tại trong dung dịch mặc dầu muối của chúng khá phổ biến.

Khi cho tác dụng với nước, CrO_3 tạo thành dung dịch axit mạnh chứa ion hiđro và ion đicromat (chủ yếu)



$$2CrO_3 + H_2O \rightarrow [2H^+ + C_2O_7^{2-}]$$

axit đicromic, màu da cam

Khi thêm vào dung dịch trên một lượng bazơ theo thành phần tỉ lượng và cho kết tinh thì thu được muối đicromat.

http://sachxua.thuvienso.info

Nếu thêm vào dung dịch trên một lượng bazơ dư thì dung dịch chuyển sang màu vàng và từ dung dịch đó ta thu được muối cromat màu vàng.

Hai anion cromat (CrO_4^{2-}) và đicromat ($Cr_2O_7^{2-}$) cùng tồn tại trong dung dịch ở trạng thái cân bằng, tùy thuộc vào pH của môi trường.



$$\underset{\text{vàng}}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{da cam}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

$$K_c = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}][H^+]^2} = 4,2 \times 10^{14}$$

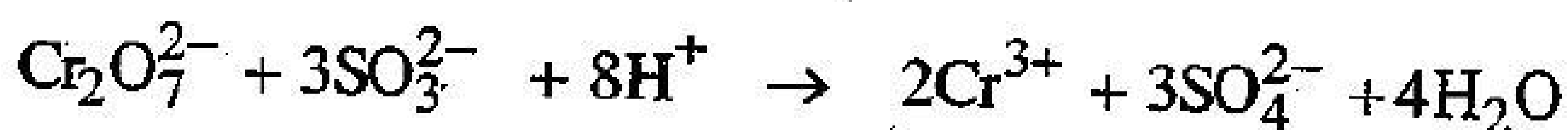
Thêm dung dịch axit mạnh vào dung dịch chứa các ion CrO_4^{2-} / $Cr_2O_7^{2-}$, cân bằng dịch chuyển về bên phải và nồng độ ion đicromat $[Cr_2O_7^{2-}]$ tăng. Thêm bazơ vào dung dịch thì cân bằng dịch chuyển về bên trái làm tăng nồng độ ion cromat $[CrO_4^{2-}]$.

– Các muối cromat, đicromat cũng như crom (VI) oxit đều là những chất oxi hóa rất mạnh, nhất là trong môi trường axit, sản phẩm được tạo nên là Cr^{3+}.

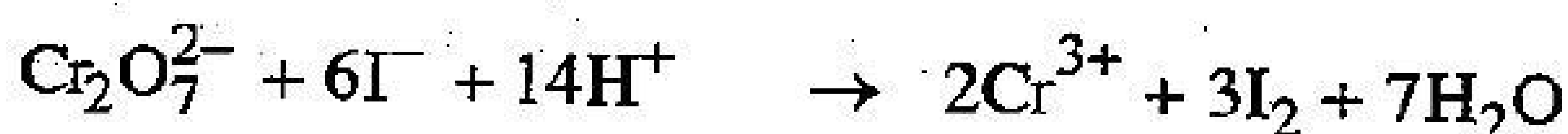


$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^o = 1,33V$$

Ví dụ :



$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

Là những chất oxi hóa mạnh, $Na_2Cr_2O_7$ và $K_2Cr_2O_7$ được dùng nhiều trong các ngành thuộc da, dệt, diêm...

http://sachxua.thuvienso.info

Tóm lại

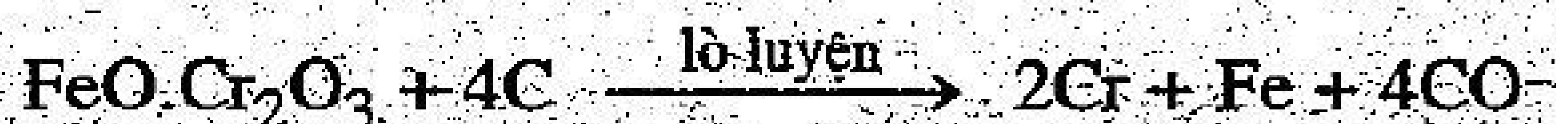
Trạng thái oxi hóa	*+2*	*+3*	*+6*
	CrO	Cr_2O_3	CrO_3
Tính chất axit – bazơ	$Cr(OH)_2$ (bazơ)	$Cr(OH)_3$ (lưỡng tính)	H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$ (axit mạnh)
Ion trong dung dịch	Cr^{2+}	Cr^{3+}	CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$
Tính oxi hóa – khử	Khử mạnh	Oxi hóa vừa phải Khử vừa phải	Oxi hóa mạnh

III. TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN - ĐIỀU CHẾ - ỨNG DỤNG

Crom đứng hàng thứ mười bảy về độ phổ biến trong vỏ Trái Đất và đứng hàng thứ tư trong số các kim loại chuyển tiếp.

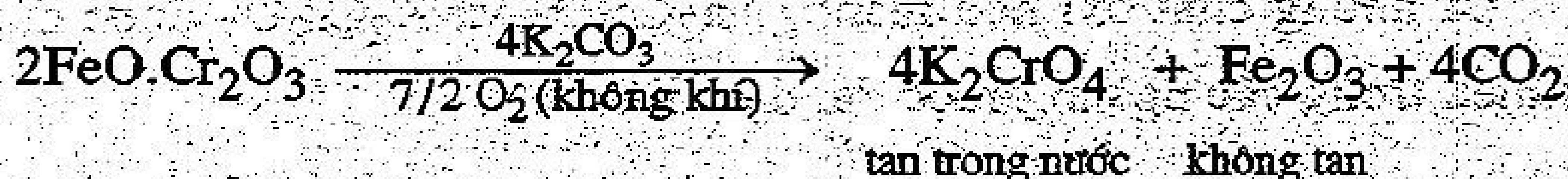
Quặng crom có ý nghĩa thực tiễn chủ yếu là cromit có thành phần $FeO.Cr_2O_3$ hay $FeCr_2O_4$. Nước ta có mỏ cromit lớn ở Cổ Định (Nông Cống - Thanh Hóa).

Từ quặng người ta không luyện ra crom nguyên chất mà luyện ra ferocrom là một trong những hợp kim quan trọng nhất của sắt chứa trên 60% crom.



$$FeO.Cr_2O_3 + 4C \xrightarrow{\text{lò luyện}} 2Cr + Fe + 4CO$$

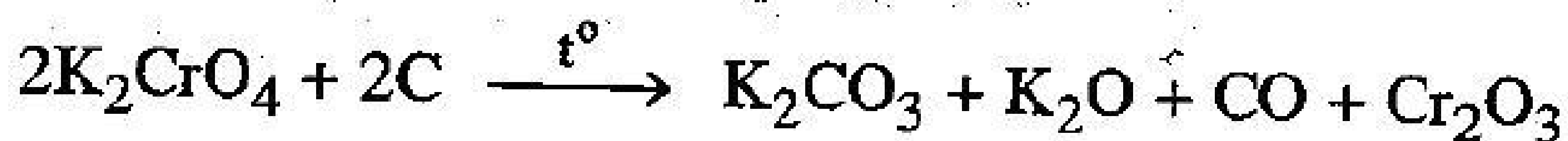
Muốn điều chế crom nguyên chất, người ta nung quặng cromit với K_2CO_3 trong không khí ở nhiệt độ cao.



$$2FeO.Cr_2O_3 \xrightarrow[7/2\ O_2\ \text{(không khí)}]{4K_2CO_3} \underset{\text{tan trong nước}}{4K_2CrO_4} + \underset{\text{không tan}}{Fe_2O_3} + 4CO_2$$

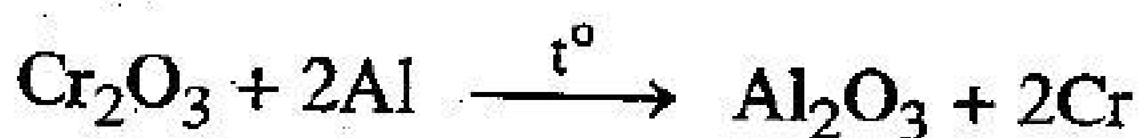
http://sachxua.thuvienso.info

K_2CrO_4 dễ hòa tan trong nước còn Fe_2O_3 thì không tan nên được tách ra. K_2CrO_4 được khử thành Cr_2O_3 bằng cacbon.



$$2K_2CrO_4 + 2C \xrightarrow{t^o} K_2CO_3 + K_2O + CO + Cr_2O_3$$

Cuối cùng dùng phương pháp nhiệt nhôm để khử Cr_2O_3.



$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t^o} Al_2O_3 + 2Cr$$

Hàng năm thế giới tiêu thụ tới 10 triệu tấn crom và công dụng chủ yếu là:

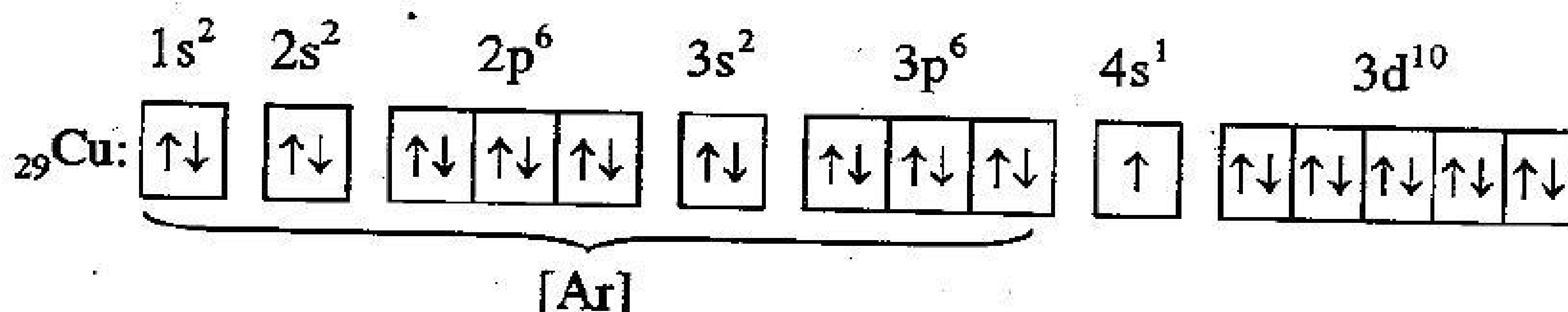
– Làm hợp phần chế tạo hợp kim vì crom truyền cho hợp kim tính cứng, tính bền không bị ăn mòn, tính chịu nhiệt cao. Chẳng hạn thép không rỉ, thép chịu mài mòn để chế tạo ổ bi, lò xo...

– Bằng phương pháp kết tủa điện phân, người ta mạ những màng mỏng crom lên bề mặt những kim loại khác và đôi khi cả trên chất dẻo làm cho các sản phẩm đó chống được ăn mòn và có vẻ ngoài đẹp.

– Hợp chất của crom được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hóa học, công nghiệp da (thuộc da), kĩ thuật thuốc nổ, sản xuất bột màu (vì nhiều hợp chất của crom có màu đẹp và thang màu khá rộng : từ da cam đến lục thẫm).

§6. ĐỒNG

Đồng thuộc nhóm IB trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Cấu hình electron của nguyên tử đồng :



http://sachxua.thuvienso.info

Đồng là một nguyên tố chuyển tiếp, có trạng thái oxi hóa là +1 và +2 mà phổ biến là +2.

Tính chất của đồng (xem bảng 16-3).

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Đồng kim loại có màu đỏ, nặng (khối lượng riêng là 8,96 g/cm^3), có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp : 1083°C, có nhiệt độ sôi là 2567°C.

Đồng nguyên chất tương đối mềm, dễ dát mỏng và dễ kéo sợi. Đồng dẫn điện và dẫn nhiệt rất tốt, xấp xỉ bằng bạc và vượt xa các kim loại thông dụng khác. Tuy nhiên, độ dẫn điện giảm đáng kể nếu đồng chứa các tạp chất khác dù rất ít (chẳng hạn As, Sb, Pb). Vì vậy trong kĩ thuật điện người ta sử dụng đồng nguyên chất với một lượng rất lớn.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Tác dụng với đơn chất

Ở nhiệt độ thường đồng không kết hợp với oxi của không khí. Tuy nhiên nó tác dụng chậm với không khí ẩm có chứa khí cacbonic tạo thành một lớp cacbonat bazơ $Cu(OH)_2.CuCO_3$ màu xanh nhạt phủ lên bề mặt (rỉ đồng).

Khi đốt nóng trong không khí hay trong oxi, đồng bị oxi hóa thành đồng (II) oxit màu đen, nếu thiếu không khí tạo ra đồng (I) oxit màu đỏ gạch.



$$4Cu + O_2 \xrightarrow{t^o} 2Cu_2O$$



$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO$$

http://sachxua.thuvienso.info

Ở nhiệt độ thường, đồng tác dụng với các halogen, lưu huỳnh.



$$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2.$$

2. Tác dụng với hợp chất

Thế điện cực chuẩn của đồng :



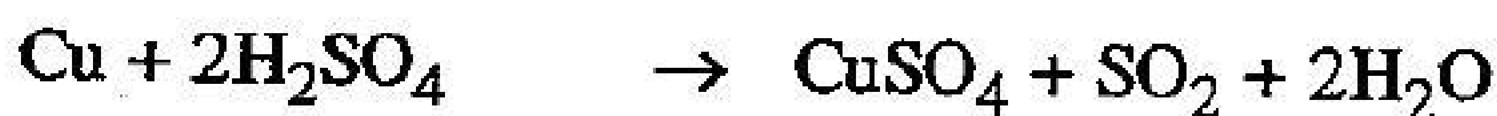
$$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Cu(r) \quad E^o = +0,34V$$

– Vì có thế điện cực dương nên đồng không khử được ion H^+ của dung dịch axit thành khí hiđro.

Tuy nhiên, đồng bị hòa tan trong các axit có tính oxi hóa như HNO_3, H_2SO_4 đặc :



$$Cu + 4HNO_3 \text{ (đặc)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$



$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

– Đồng không tác dụng với nước ở bất kì nhiệt độ nào.

3. Hợp chất của đồng (I)

Đồng (I) oxit cũng như các halogenua đồng (I) không tan trong nước mà tan trong dung dịch amoniac để thành phức amino như $[Cu(NH_3)_2]OH$, $[Cu(NH_3)_2]Cl$ v.v...

Ion Cu^+ chỉ tồn tại trong dung dịch dưới dạng phức chất $[CuCl_2]^-$

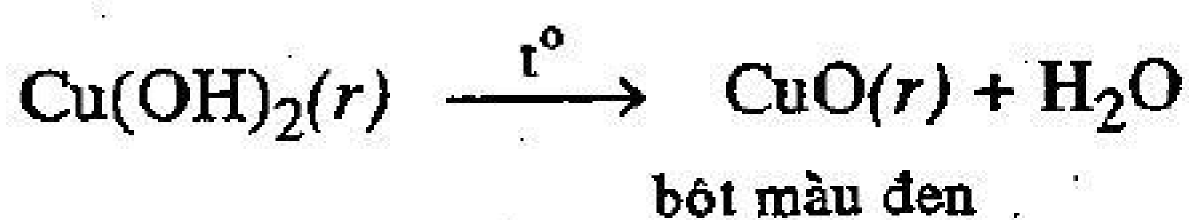
4. Hợp chất của đồng (II)

Tính chất của đồng ở trạng thái oxi hóa +2 cũng tương tự như tính chất của các ion 2+ của các kim loại chuyển tiếp khác.

– Đồng (II) oxit, CuO

Đồng (II) oxit được điều chế bằng cách đun nóng đồng (II) hiđroxit.

http://sachxua.thuvienso.info



$$Cu(OH)_2(r) \xrightarrow{t^o} CuO(r) + H_2O$$

bột màu đen

CuO là một oxit bazơ.

– Đồng (II) hiđroxit, $Cu(OH)_2$

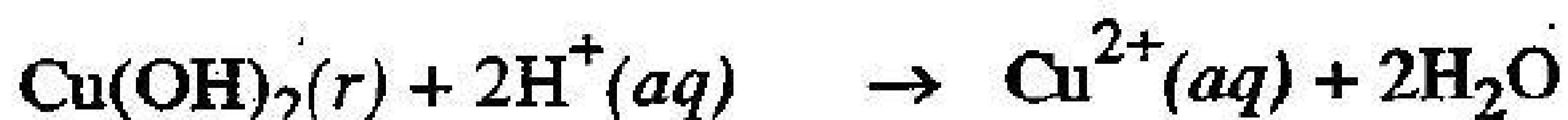
Đồng (II) hiđroxit được điều chế bằng cách cho dung dịch NaOH hay KOH tác dụng với muối đồng (II).



$$Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(r)$$

$Cu(OH)_2$ là chất kết tủa nhầy, màu xanh, không tan trong nước.

Đồng (II) hiđroxit là một chất lưỡng tính : dễ tan trong dung dịch axit, khó tan trong kiềm đặc.

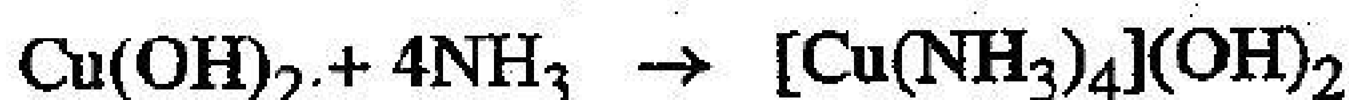


$$Cu(OH)_2(r) + 2H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2H_2O$$



$$Cu(OH)_2(r) + 2OH^-(aq) \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}(aq)$$

Đồng (II) hiđroxit tan dễ dàng trong dung dịch amoniac tạo thành dung dịch đồng (II) tetramin ; đó là một bazơ mạnh.

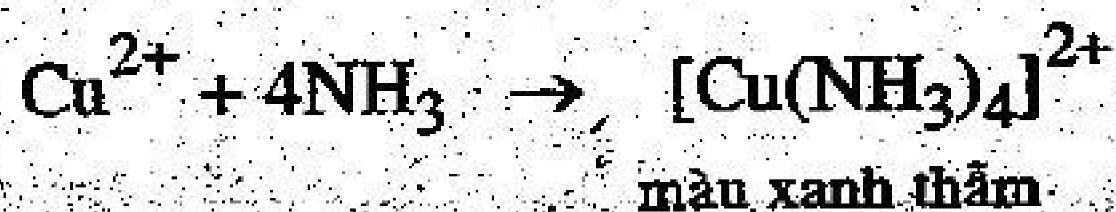


$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

màu xanh thẫm

Dung dịch trên còn được gọi là nước Svâyde, có khả năng hòa tan xenlulozơ dùng để sản xuất sợi nhân tạo.

Trong hóa phân tích, người ta dựa vào phản ứng tạo phức amino để nhận biết ion Cu^{2+}.



$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

màu xanh thẫm

http://sachxua.thuvienso.info

– Muối đồng (II)

Trong các muối của đồng (II) thì chỉ có đồng sunfat pentahiđrat $CuSO_4.5H_2O$ là có nhiều ứng dụng hơn cả.

Trong công nghiệp, người ta điều chế $CuSO_4.5H_2O$ bằng cách cho đồng tác dụng với axit sunfuric loãng, nóng, đồng thời thổi vào một luồng không khí :



$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

Muối đồng (II) rất độc đối với rong rêu và nấm. Vì vậy người ta dùng đồng sunfat (ở dạng hỗn hợp $CuSO_4.5H_2O$ và sữa vôi) phun lên cây để chống nấm.

III. TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN - ĐIỀU CHẾ - ỨNG DỤNG

Đồng chiếm khoảng 0,006% khối lượng vỏ Trái Đất.

Đồng tự do chỉ tồn tại ở rất ít nơi.

Đồng có trong 170 khoáng chất nhưng trong công nghiệp quan trọng nhất là quặng đồng (I) sunfua : cancoxit (Cu_2S) và sunfua hỗn tạp : cancopirit ($CuFeS_2$), chứa dưới 10% đồng. Ngoài ra còn có các quặng oxit (Cu_2O và CuO), quặng cacbonat ($CuCO_3.Cu(OH)_2$).

Nếu trong thế kỉ 19, đồng được khai thác từ quặng chứa 6 – 9% thì ngày nay quặng chứa dưới 5% đồng đã được coi là quặng rất giàu và ở một số nước, người ta phải chế hóa những quặng chỉ chứa 0,5% đồng.

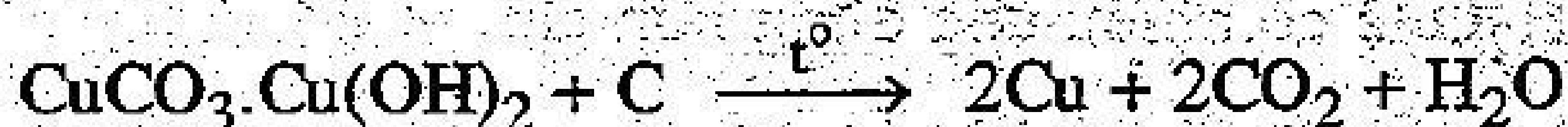
Vì vậy, việc đầu tiên trong ngành luyện kim đồng là phải làm giàu quặng bằng phương pháp tuyển nổi.

Sau khi làm giàu quặng, người ta tiến hành khử quặng bằng các phương pháp khác nhau tùy theo từng loại.

http://sachxua.thuvienso.info

1. Đối với quặng cacbonat

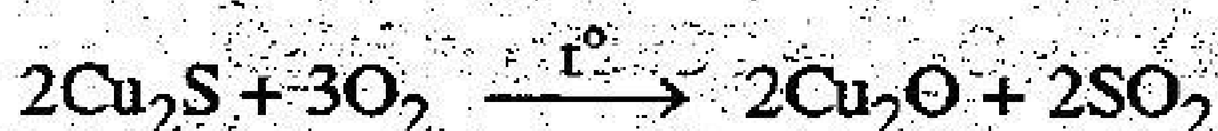
Quặng cacbonat được khử bằng cacbon.



$$CuCO_3.Cu(OH)_2 + C \xrightarrow{t^o} 2Cu + 2CO_2 + H_2O$$

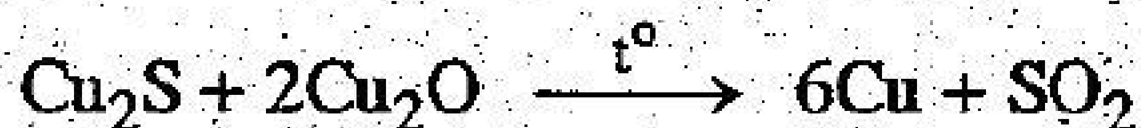
2. Đối với các quặng sunfua

Trước hết, người ta nướng để chuyển phần lớn quặng thành oxit :



$$2Cu_2S + 3O_2 \xrightarrow{t^o} 2Cu_2O + 2SO_2$$

Sau đó nướng tiếp để đồng (I) oxit được tạo thành tác dụng với lượng Cu_2S chưa bị oxi hóa thành đồng thô nóng chảy :



$$Cu_2S + 2Cu_2O \xrightarrow{t^o} 6Cu + SO_2$$

Lượng Cu_2S còn sót lại được oxi hóa bởi một luồng không khí thổi qua đồng thô nóng chảy :



$$Cu_2S + O_2 \xrightarrow{t^o} 2Cu + SO_2$$

Đồng thô còn chứa nhiều tạp chất như Fe, Zn, Ag, Au, Pt .... Muốn có đồng nguyên chất cần phải tinh chế đồng thô.

3. Tinh luyện đồng

Trong công nghiệp, người ta tinh luyện đồng thô bằng phương pháp điện phân.

Trong thùng điện phân, *catôt* được làm bằng những thanh đồng nguyên chất, còn *anôt* là những tấm đồng thô. Các điện cực được nhúng vào dung dịch đồng (II) sunfat và axit sunfuric.

Trong quá trình điện phân, đồng ở anôt bị oxi hóa thành Cu^{2+} và đi vào dung dịch. Ion Cu^{2+} trong dung dịch bị khử thành đồng kim loại bám vào catôt.

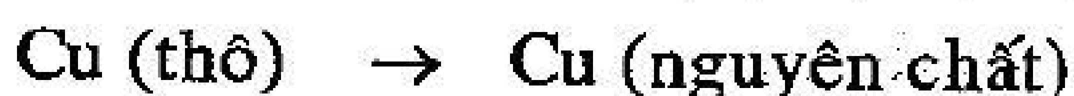
http://sachxua.thuvienso.info



$$Cu\ (thô) \rightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad \text{(sự oxi hóa ở anôt)}$$

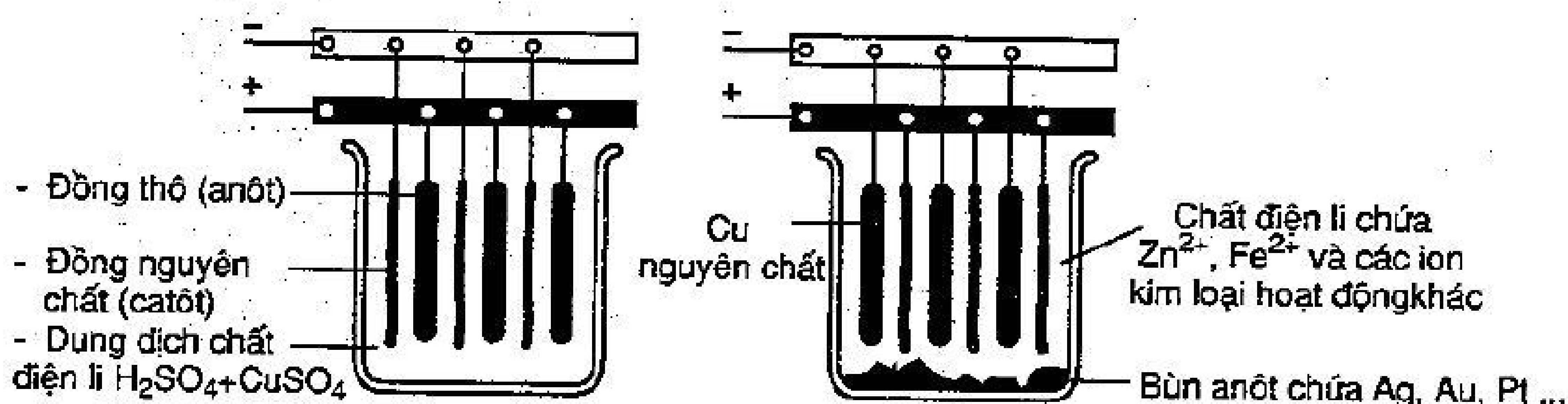


$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu\ (nguyên\ chất) \qquad \text{(sự khử ở catôt)}$$



$$Cu\ (thô) \rightarrow Cu\ (nguyên\ chất)$$

Kết quả là thanh đồng nguyên chất ngày càng lớn và tấm đồng thô ngày càng mòn đi.



Hình 16-12. Tinh chế đồng bằng phương pháp điện li

Thế điện cực của các kim loại :



$$Ag^{+} + e = Ag \qquad E^{o} = 0,80V$$



$$Cu^{2+} + 2e = Cu \qquad E^{o} = 0,34V$$



$$Fe^{2+} + 2e = Fe \qquad E^{o} = -0,44V$$

cho biết rằng bạc kim loại khó oxi hóa hơn đồng và ion Fe^{2+} khó khử hơn ion Cu^{2+}. Do đó, với thế hiệu thích hợp khi điện phân, người ta có thể oxi hóa đồng và sắt, còn bạc thì không ; và có thể khử ion Cu^{2+}, còn ion Fe^{2+} thì không.

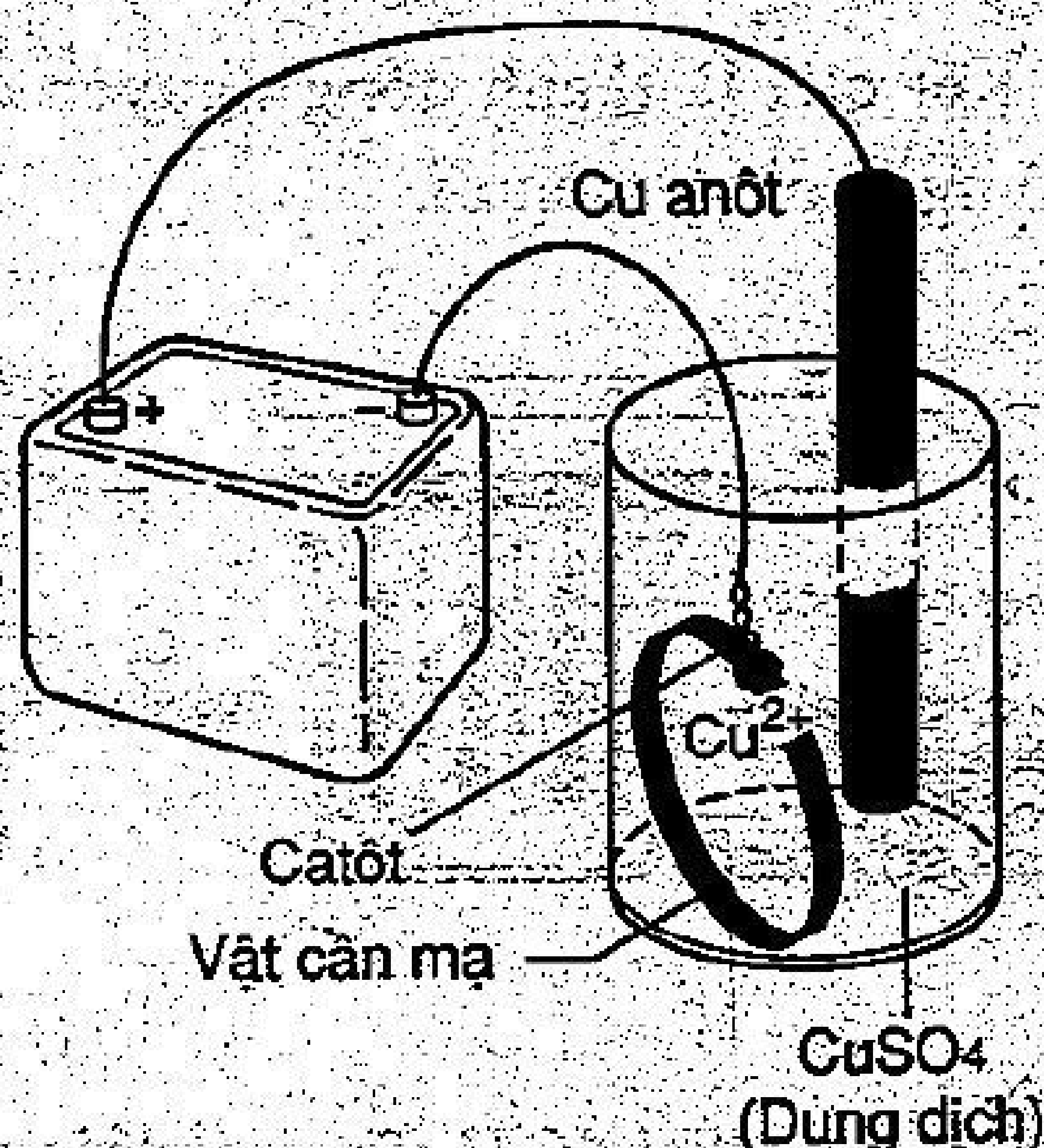
Như vậy, các tạp chất chứa những kim loại hoạt động hơn đồng như Fe, Zn, Pb... bị oxi hóa thành các ion Fe^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}... và đi vào dung dịch mà không bị khử.

http://sachxua.thuvienso.info

Các tạp chất chứa những kim loại kém hoạt động hơn đồng như Ag, Au, Pt... không bị oxi hóa nằm lẫn trong bùn dưới đáy ngăn anôt. Việc thu hồi các tạp chất này (tách ra rồi tinh chế) góp phần làm giảm giá thành sản xuất đồng.

Cước chú

Người ta cũng mạ đồng lên các đồ vật khác theo cơ chế tương tự trên.



Hình 16-13. Mạ đồng

Công dụng của đồng

Đồng có vai trò rất to lớn trong lịch sử văn minh của nhân loại bởi vì nó là kim loại đầu tiên loài người điều chế và sử dụng với quy mô rộng rãi trong đời sống.

Một thời đại trọn vẹn trong lịch sử nhân loại được gọi là "Thời đại đồ đồng".

Đồng thau

Từ thời xa xưa người ta đã biết dùng hợp kim đồng với kẽm : đó là đồng thau.

Có nhiều loại đồng thau tùy theo thành phần của hợp kim. Chẳng hạn đồng thau đỏ chứa dưới 2% kẽm, đồng thau vàng chứa từ 20 – 50% kẽm.

Trong cuộc sống hàng ngày, đồng thau lấn át đồng nguyên chất vì đồng thau rắn và bền hơn. Đồng thau được dùng chế tạo động cơ.

http://sachxua.thuvienso.info

Đồng thanh

Đồng thanh là hợp kim của đồng và thiếc. Đồng thanh dẻo hơn, bền hơn và dễ đúc hơn đồng nguyên chất.

Đồng thanh được dùng trong ngành chế tạo máy.

Ngoài hai hợp kim đã biết từ xưa vừa nêu trên, đồng còn tạo hợp kim với Ni, Al, Au và một số kim loại khác.

Chẳng hạn 75% đồng và 25% niken được dùng để đúc "tiền bạc" còn vàng 9 cara gồm 2/3 là đồng và 1/3 là vàng.

Đồng nguyên chất

Đồng nguyên chất đặc biệt quan trọng đối với ngành kĩ thuật điện. Trước kia, gần một nửa lượng đồng sản xuất được dùng làm dây dẫn điện. Tuy nhiên ngày nay người ta thường dùng nhôm hơn, tuy dẫn điện kém đồng nhưng nhôm nhẹ và rẻ hơn đồng.

Hàng năm thế giới sản xuất khoảng 10 triệu tấn đồng. Đó là kim loại được sử dụng nhiều thứ ba sau sắt và nhôm. Tuy nhiên, đồng cũng như nhiều kim loại màu khác ngày càng trở nên khan hiếm.

BÀI TẬP

§1. NHỮNG TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP - ĐIỀU CHẾ

1. a) Thế nào là nguyên tố chuyển tiếp (NTCT) ?

(Ngoài định nghĩa trong sách giáo khoa, có thể nêu một định nghĩa khác về NTCT và theo định nghĩa này thì những nguyên tố nào được coi là NTCT ?)

http://sachxua.thuvienso.info

b) Cấu hình electron của các NTCT khác với cấu hình electron của các nguyên tố thuộc các nhóm chính (nhóm A) trong bảng tuần hoàn như thế nào ? Lấy ví dụ minh họa.

2. Viết cấu hình electron (theo ô lượng tử) của các nguyên tử và ion sau :

a) Cu   b) Cu^+ c) Cu^{2+}

d) Cr   e) Cr^+

g) Mn^{2+} h) Zn^{2+}

Dùng kí hiệu [Ar] để biểu thị cấu hình electron của agon.

3. Dựa vào cấu hình electron, giải thích tại sao :

a) Năng lượng ion hóa thứ hai (I_2) của Cr và Cu đều lớn hơn I_2 của các nguyên tố tiếp theo.

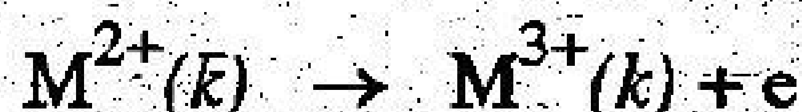
b) Năng lượng ion hóa thứ ba (I_3) của cả Mn và Zn đều lớn hơn I_3 của các nguyên tố tiếp theo ?

Biết rằng năng lượng ion hóa thứ hai (I_2) ứng với quá trình sau :



$$M^{+}(k) \rightarrow M^{2+}(k) + e$$

và I_3 :



$$M^{2+}(k) \rightarrow M^{3+}(k) + e$$

4. Nêu một số dẫn chứng để chứng tỏ rằng tính chất của các NTCT phụ thuộc vào cấu hình electron và mức năng lượng của các obitan hóa trị.

5. Vì sao các NTCT có nhiều trạng thái oxi hóa ? Trạng thái oxi hóa nào (hay những trạng thái nào) là quan trọng nhất đối với mỗi nguyên tố ?

http://sachxua.thuvienso.info

6. Vì sao NTCT có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, khối lượng riêng lớn hơn các kim loại khác ?

7. Bảng sau đây cho biết khối lượng riêng của 4 KLCT dãy thứ nhất.

Kim loại	Khối lượng nguyên tử	Khối lượng riêng (g/cm^3)
Vanađi	50,9	6,1
Mangan	54,9	7,4
Coban	58,9	8,9
Đồng	63,5	9,0

Qua bảng trên ta thấy : khối lượng riêng của các NTCT trong cùng chu kì tăng dần theo khối lượng nguyên tử. Tại sao ?

8. So sánh sự giống nhau và khác nhau của các nguyên tố nhóm A và nhóm B có cùng số thứ tự nhóm. Lấy ví dụ. Giải thích nguyên nhân.

9. Đối với cùng một NTCT, ở các trạng thái oxi hóa khác nhau, tính axit của các oxit thay đổi như thế nào ? Lấy một nguyên tố làm ví dụ.

10. Viết công thức của 3 phức chất khác nhau và chỉ rõ : nguyên tử trung tâm, ligan, số phối trí của mỗi phức chất.

11. a) Viết tên và công thức của :

– một cation phức chứa một NTCT.

– một anion phức chứa một NTCT.

b) Mô tả dạng hình học (tám mặt, bốn mặt...) của hai phức nêu trên.

c) Về mặt thực nghiệm, làm thế nào để xác định được số electron độc thân đối với mỗi nguyên tử NTCT.

http://sachxua.thuvienso.info

12. Lấy một vài ví dụ về hiện tượng đồng phân trong phức chất. Tính chất khác nhau của những đồng phân đó. Nêu dẫn chứng.

13. Lấy một số dẫn chứng chứng tỏ rằng các NTCT và hợp chất thường có màu và màu thay đổi khi số oxi hóa thay đổi.

14. Lấy một số ví dụ về tác dụng xúc tác của các NTCT và hợp chất.

15. Muốn điều chế titan theo phương pháp Kroll, người ta cho quặng inminit ($FeTiO_3$) tác dụng với cacbon và clo để tạo ra $TiCl_4$ (lỏng) rồi sau đó dùng Mg để khử $TiCl_4$ thành titan kim loại.

– Viết phương trình phản ứng biết rằng sản phẩm tạo ra ngoài $TiCl_4$ còn có $FeCl_3$ và CO.

– Nếu có 25 kg inminit thì cần bao nhiêu kg Cl_2 và cacbon để phản ứng xảy ra hoàn toàn và lượng titan thu được là tối đa.

16. Hàng năm thế giới sản xuất được khoảng 75.000 tấn niken. Một trong những phương pháp sản xuất niken nguyên chất được tiến hành như sau :

Niken oxit (NiO) được xử lí với khí than ướt (H_2, CO).

– H_2 khử niken oxit thành niken chưa nguyên chất.

– Ở nhiệt độ khoảng $50^{o}C$ và ở áp suất 1atm, niken kim loại tác dụng với khí CO tạo thành hợp chất niken tetracacbonyl ($Ni(CO)_4$) dễ bay hơi.

Cho $Ni(CO)_4$ đi qua một lò phản ứng ở nhiệt độ $250^{o}C$, $Ni(CO)_4$ bị phân hủy thành CO và niken nguyên chất.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

b) Muốn sản xuất 1 tấn niken nguyên chất cần bao nhiêu niken oxit, hiđro và cacbon monooxit.

http://sachxua.thuvienso.info

§2. SẮT

1. Lấy tính chất của sắt để chứng tỏ rằng sắt là một kim loại chuyển tiếp điển hình.

2. Cho dung dịch $FeCl_3$ 0,1M và $FeCl_2$ 0,1M.

Dung dịch nào có pH thấp hơn ? Vì sao ?

3. Tính pH của dung dịch $Fe(NO_3)_2$ 0,100M. Cho biết

$$K_a = 3,0 \times 10^{-1} \text{ đối với } Fe^{2+}$$

4. Hãy chứng tỏ rằng trong dung dịch axit, trạng thái oxi hóa +2 của sắt là bền nhất, còn trong môi trường bazơ thì trạng thái oxi hóa +3 là bền nhất.

5. Dựa vào thế điện cực, hãy chứng tỏ rằng $FeSO_4$ khó bị oxi hóa thành $Fe_2(SO_4)_3$ hơn là $Fe(OH)_2$ thành $Fe(OH)_3$.

Viết phương trình phản ứng.

6. Viết phương trình phản ứng của Fe^{2+}*(aq)* và Fe^{3+}*(aq)* với :

a) OH^-*(aq)*   b) NCS^-*(aq)*

c) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ *(aq)*   d) $[Fe(CN)_6]^{3-}$*(aq)*

Dùng ion nào ở trên để :

– nhận biết Fe^{2+}*(aq)*,

– nhận biết Fe^{3+}*(aq)*,

– phân biệt Fe^{2+}*(aq)* và Fe^{3+}*(aq)*.

http://sachxua.thuvienso.info

7. Viết công thức cấu tạo của ion phức hexaxianoferat (II), ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) và hexaxianoferat (III), ($[Fe(CN)_6]^{3-}$).

Vẽ dạng hình học của hai phức chất đó.

8. Tất cả các phương pháp luyện gang thành thép đều có chung một nguyên tắc.

– Hãy nêu nguyên tắc chung đó.

– Nêu sự khác nhau giữa phương pháp lò thổi và phương pháp Mactanh.

9. – Vì sao phải có cả oxi và nước thì hiện tượng ăn mòn điện hóa mới xảy ra ? Lấy sự ăn mòn sắt làm ví dụ.

– Vì sao các kim loại bị rỉ nhanh trong môi trường bị ô nhiễm ?

10. Có hai phương pháp chung để bảo vệ sắt, thép khỏi bị ăn mòn. Đó là những phương pháp nào ?

11. Vì sao trên thế giới sắt, thép lại được sản xuất với số lượng vượt xa các kim loại khác ?

§3. CROM

1. Nêu tính chất hóa học của crom để chứng tỏ rằng nó là một kim loại chuyển tiếp điển hình.

2. So sánh tính chất của crom và lưu huỳnh. Nêu rõ những tính chất giống nhau và khác nhau.

3. Viết cấu hình electron của crom (theo ô lượng tử) trong các hợp chất sau :



$Cr(NO_3)_3$; K_2CrO_4 ; $K_2Cr_2O_7$

http://sachxua.thuvienso.info

Trường hợp nào ion có tính thuận từ.

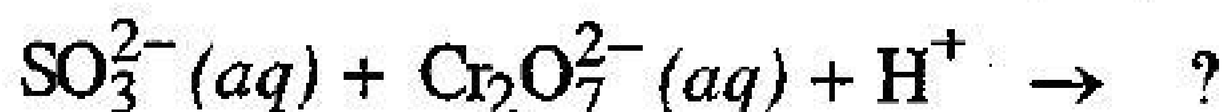
4. Viết phương trình phản ứng của các chất sau :



$$Fe^{3+}(aq) + Cr^{2+}(aq) \rightarrow \ ?$$



$$Cr^{3+}(aq) + MnO_2 \rightarrow \ ?$$



$$SO_3^{2-}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + H^+ \rightarrow \ ?$$

5. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau :



$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ và $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl$

6. Có 3 hợp chất khác nhau của Cr (III) với nước và ion clo có cùng thành phần 19,51% Cr ; 39,92% Cl và 40,57% H_2O.

Một trong những hợp chất đó có màu tím và tan nhanh trong nước cho ion phức có điện tích 3+ và 3 ion Cl^-. Tất cả các ion Cl^- này kết tủa ngay thành AgCl khi thêm $AgNO_3$ vào dung dịch.

Vẽ cấu trúc của ion phức và gọi tên phức đó.

7. Cho thế khử chuẩn của các phản ứng sau :



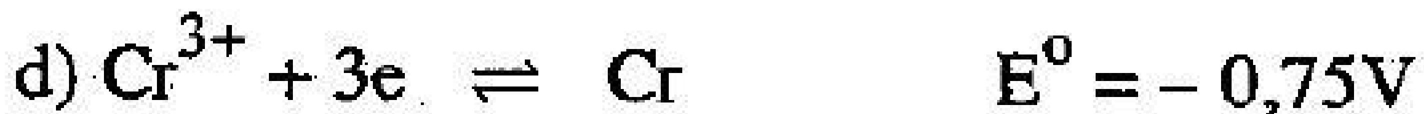
a) $Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co \qquad E^o = -0,23V$



b) $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag \qquad E^o = +0,8V$



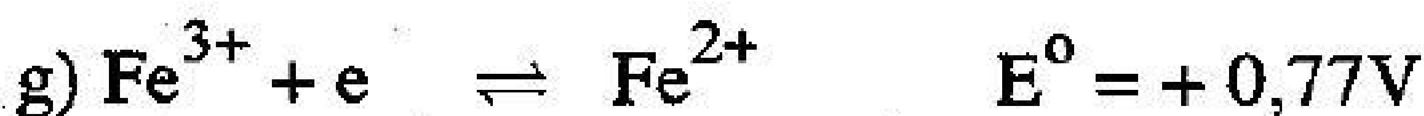
c) $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \qquad E^o = +0,34V$



d) $Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr \qquad E^o = -0,75V$



e) $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn \qquad E^o = -0,76V$



g) $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^o = +0,77V$

http://sachxua.thuvienso.info

– Hãy xếp các chất khử, chất oxi hóa theo trật tự tính khử giảm dần, tính oxi hóa tăng dần.

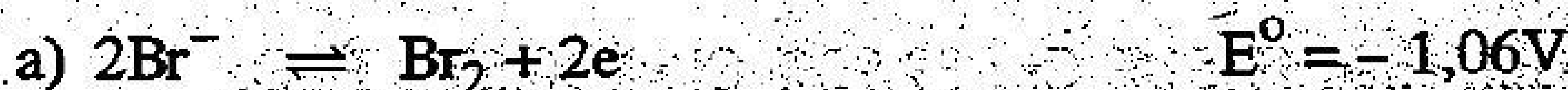
– Trong số các kim loại nêu trên, kim loại nào tác dụng được với dung dịch axit clohiđric loãng. Các kim loại còn lại tác dụng được với axit nào ? Tại sao ? Viết phương trình phản ứng.

8. Cho biết thế khử chuẩn của phản ứng :



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad E^o = +1,33V$$

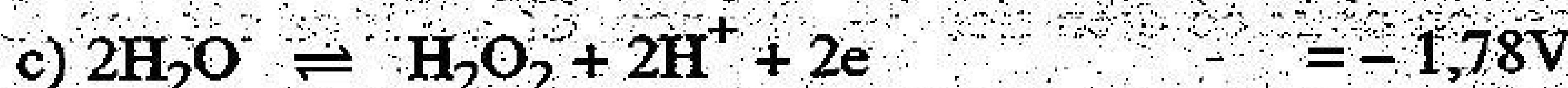
Xét xem những quá trình nào sau đây xảy ra nếu ta dùng dung dịch kali đicromat trong môi trường axit làm chất oxi hóa. Viết phương trình phản ứng của những quá trình đó.



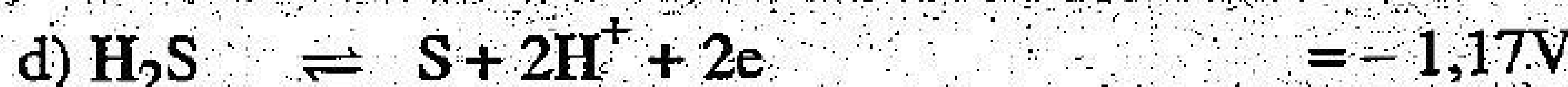
a) $2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e \qquad E^o = -1,06V$



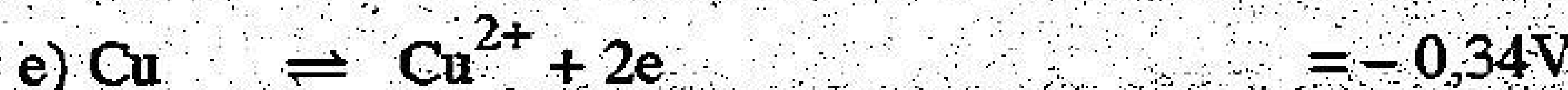
b) $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e \qquad = -1,36V$



c) $2H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H^+ + 2e \qquad = -1,78V$



d) $H_2S \rightleftharpoons S + 2H^+ + 2e \qquad = -1,17V$



e) $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e \qquad = -0,34V$



g) $Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e \qquad = -1,51V$

§4. ĐỒNG

1. Lấy đồng hoặc hợp chất của đồng làm ví dụ, nêu 5 tính chất đặc trưng của kim loại chuyển tiếp.

2. Giải thích các hiện tượng sau :

– Dung dịch đồng (II) sunfat làm đổi màu giấy quỳ xanh thành đỏ.

http://sachxua.thuvienso.info

– Đổ từ từ dung dịch amoniac vào dung dịch đồng (II) sunfat thì có một kết tủa màu xanh nhạt, nếu thêm dung dịch amoniac thì dung dịch chuyển thành màu xanh đậm. Viết phương trình phản ứng.

3. Muốn xác định thành phần của một mẩu hợp kim đồng và nhôm, người ta làm như sau :

Hòa tan 2,130g hợp kim vào hỗn hợp HCl và HNO_3. Dung dịch được kiềm hóa bằng dung dịch amoniac dư. Kết tủa $Al(OH)_3$ được thu hồi và nung trong lò điện thì được 3,8249g Al_2O_3.

Tính thành phần % của đồng và nhôm trong hợp kim.

4. Làm thế nào để tách kim loại đồng ra khỏi quặng chứa sắt sunfua và đồng sunfua ?

5. Trong giai đoạn đầu của công nghệ luyện đồng, người ta nướng quặng cancopirit ($CuFeS_2$) trong không khí để chuyển thành đồng sunfua (CuS).

– Viết phương trình phản ứng.

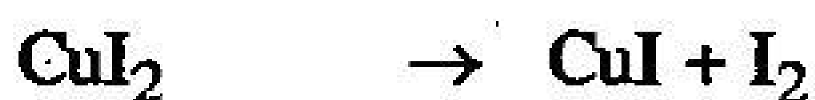
– Nếu xuất phát từ 1 tấn quặng cancopirit thì lượng SO_2 sẽ tỏa ra bao nhiêu ?

6. Dung dịch $CuCl_2$ $1,00 \times 10^{-2}$M có pH = 4,65.

Viết phương trình phản ứng biểu diễn quá trình tạo thành môi trường axit đó.

7. – Đồng (I) clorua bị oxi hóa trong không khí tạo ra muối đồng (II). Viết phương trình phản ứng.

– Cân bằng các phương trình phản ứng sau :



$$CuI_2 \rightarrow CuI + I_2$$



$$Cu + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$$

http://sachxua.thuvienso.info

Trong hai phản ứng trên, chất nào là chất khử, chất nào là chất oxi hóa ?

Trạng thái oxi hóa nào của đồng bền nhất ?

8. Vì sao ion Cu^{2+} có màu còn ion Cu^{+} thì không ?

9. – Vẽ cấu trúc của phức chất $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ biết rằng nó có dạng vuông phẳng.

– Phức chất đó thuận từ hay nghịch từ.

10. Căn cứ vào các dữ kiện thực nghiệm dưới đây, hãy thiết lập công thức của tinh thể đồng (II) nitrat ngậm nước (1), tinh thể đồng (II) sunfat ngậm nước (2), tinh thể muối sắt và amoni ngậm nước (3).

a) Khi nung nóng 2,497g muối (1) ở nhiệt độ 300°C thì khối lượng của nó giảm đi 0,901g.

b) Khi nung nóng 2,416g muối (2) thì khối lượng của nó giảm đi 1,610g.

c) Khi hòa tan 19,28g muối (3) vào nước rồi thêm vào đó một lượng dư vừa phải dung dịch kiềm đặc thì thu được một kết tủa vàng nâu và 896ml khí đo ở điều kiện tiêu chuẩn. Sau khi rửa sạch và nung, kết tủa có khối lượng là 3,2g.

http://sachxua.thuvienso.info

Chương 17

HÓA HỌC VÀ NHỮNG VẤN ĐỀ KINH TẾ, XÃ HỘI, MÔI TRƯỜNG

Hóa học đụng chạm đến hầu hết các mặt của đời sống, đến nền văn hóa và môi trường sống. Phạm vi nghiên cứu của hóa học bao gồm không khí ta thở, thực phẩm ta ăn, áo quần ta mặc, phương tiện ta đi lại cùng các nguồn dự trữ năng lượng, nguyên vật liệu...

Cho tới nay, chúng ta đã biết khoảng 10.000.000 (mười triệu !) chất sẵn có trong thiên nhiên và do con người điều chế được, và con số đó không ngừng tăng lên.*

Tác dụng tốt và xấu của một số hóa chất quan trọng đối với nền kinh tế, với xã hội và môi trường đã được đề cập đến trong các bài cụ thể từ đầu bộ sách này. Ở đây chỉ tổng kết những nét lớn và đi sâu hơn về vấn đề hóa học và môi trường.

§1. HÓA HỌC ĐỐI VỚI NỀN KINH TẾ

I. VẤN ĐỀ NĂNG LƯỢNG

Các nguồn năng lượng chủ yếu loài người sử dụng là :

---

* Theo giáo sư Hoffman, trường đại học Cornell (Mĩ), giải thưởng Nobel về hóa học.

http://sachxua.thuvienso.info

– Năng lượng Mặt Trời (sản phẩm của các phản ứng hạt nhân trên Mặt Trời). Dùng trực tiếp nhiệt, ánh sáng hoặc dùng ánh sáng Mặt Trời để sản xuất ra điện (pin Mặt Trời).

– Năng lượng hạt nhân : nhà máy điện nguyên tử, tàu phá băng, tầu ngầm nguyên tử v.v...

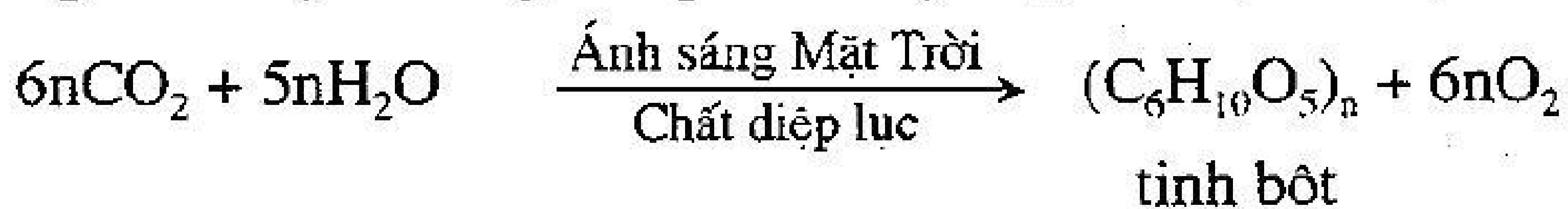
– Năng lượng thuỷ lực : cho chạy tua bin phát điện, chạy guồng tưới nước, giã gạo ...

– Năng lượng gió : chạy tuabin phát điện, cối xay gió ...

– Năng lượng hoá học :

Cho đến nay, hơn 90% nhu cầu về năng lượng trên thế giới được cung cấp bởi than đá, dầu mỏ, khí tự nhiên. Đó là các nguồn năng lượng hoá học.

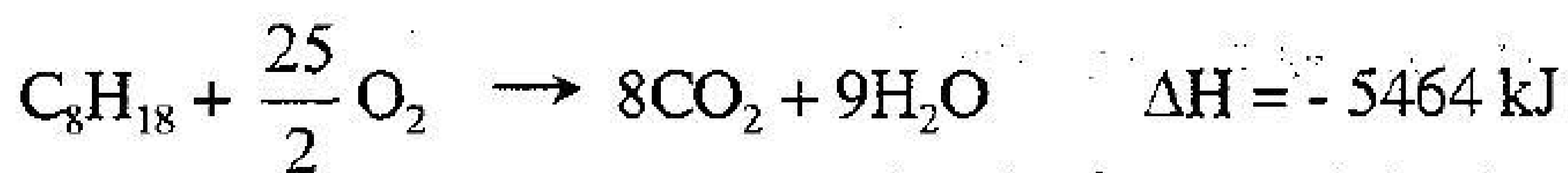
Năng lượng hoá học được cất giữ trong các liên kết hoá học của các chất trong tự nhiên hay do con người điều chế được. Năng lượng đó được tàng trữ chủ yếu trong các quá trình quang hoá học. Ví dụ



$$6nCO_2 + 5nH_2O \xrightarrow[\text{Chất diệp lục}]{\text{Ánh sáng Mặt Trời}} \underset{\text{tinh bột}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + 6nO_2$$

Năng lượng hoá học được giải phóng ra dưới dạng nhiệt khi ta đốt than, dầu, khí trong các nhà máy hay trong sinh hoạt gia đình ; hoặc biến đổi thành cơ năng để chạy xe khi ta đốt xăng ...

Ví dụ năng lượng toả ra khi đốt nóng 1 mol octan (114g) (là một thành phần của xăng)



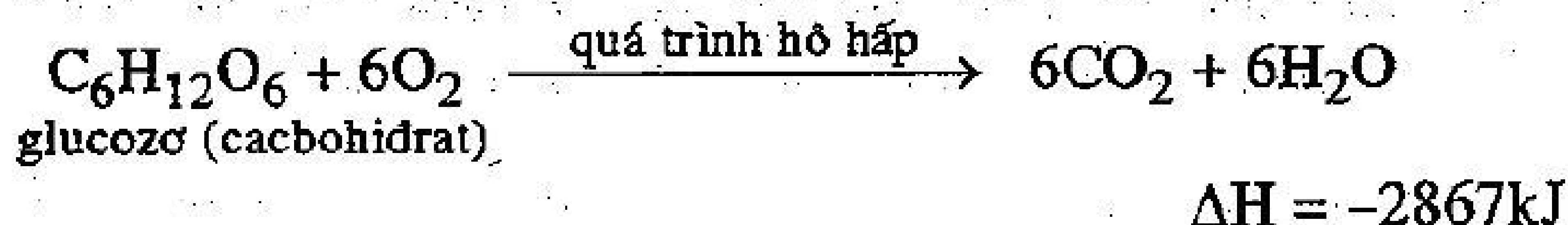
$$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 9H_2O \qquad \Delta H = -5464\ kJ$$

Năng lượng lấy từ thức ăn của chúng ta cũng là năng lượng hoá học. Thức ăn của ta chủ yếu là cacbonhiđrat và chất béo ; đó là những nhiên liệu sinh hoá học quan trọng.

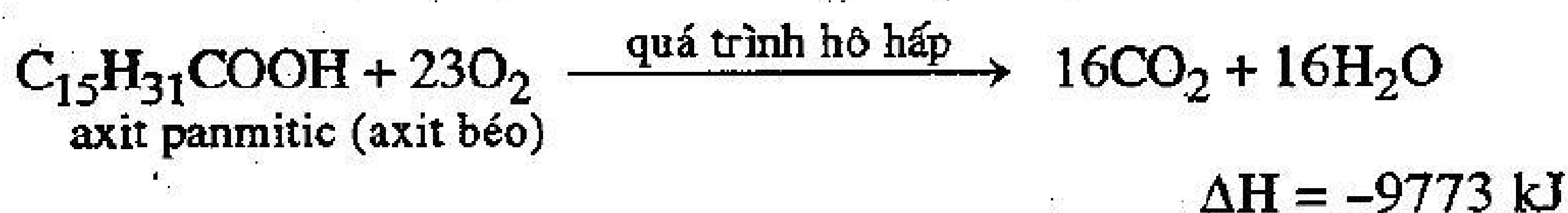
http://sachxua.thuvienso.info

Trong quá trình trao đổi chất, năng lượng hóa học trong các thức ăn đó chuyển thành nhiệt để duy trì thân nhiệt, chuyển thành cơ năng trong cơ bắp và điện năng trong các tín hiệu của hệ thần kinh.

Ví dụ :



$\Delta H = -2867kJ$



$\Delta H = -9773$ kJ

Tuy nhiên, những nguồn năng lượng nêu trên không phải là vô tận. Theo dự báo của các nhà khoa học công nghệ thì đến khoảng năm 2500, nhân loại sẽ tiêu thụ hết quá 80% các nguồn dự trữ năng lượng hóa học (than, dầu mỏ, khí tự nhiên).

Trước tình hình đó, các nhà hóa học đã :

– Một mặt góp phần cùng các ngành khoa học khác tìm kiếm, sử dụng các nguồn năng lượng cho tương lai (năng lượng hạt nhân, pin Mặt Trời...).

– Một mặt nghiên cứu các quá trình hóa học để sử dụng một cách tiết kiệm nhất các nguồn năng lượng sẵn có.

Sau đây là một vài ví dụ về việc tìm kiếm các nguồn nhiên liệu cho tương lai.

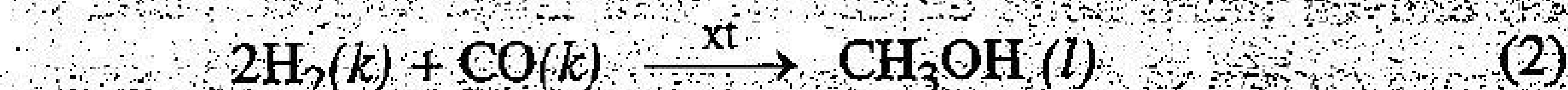
Ví dụ 1 : Một trong những *nhiên liệu lỏng có triển vọng dùng để chạy xe và dùng trong đời sống là rượu metylic* CH_3OH (nhiệt độ nóng chảy là $-97,8^oC$; nhiệt độ sôi là $64,7^oC$).

Rượu metylic có thể điều chế từ than trong các quá trình sau :

http://sachxua.thuvienso.info



$$C\ (\text{than đá}) + H_2O(k) \rightarrow CO(k) + H_2(k) \quad (1)$$



$$2H_2(k) + CO(k) \xrightarrow{xt} CH_3OH\ (l) \quad (2)$$

Giai đoạn (1) xảy ra ở nhiệt độ cao và tạo ra một hỗn hợp khí gọi là khí tổng hợp. Hỗn hợp khí này có thể dùng đốt trực tiếp trong các nhà máy điện hoặc hóa hợp với nhau ở giai đoạn (2).

Rượu metylic có thể được dùng riêng hoặc pha với xăng. Người ta đã dùng rượu metylic nguyên chất để chạy xe ôtô đua (ví dụ trong trận đua ở Inđiapoli). Ở một vài nước, người ta đã trộn 85% xăng và 15% CH_3OH, gọi là M85 để giải quyết vấn đề ô nhiễm không khí.

Rượu metylic có chỉ số octan cao hơn xăng nên có thể dùng trong các động cơ có độ nén cao, do đó máy có mã lực lớn hơn so với máy chạy bằng xăng.

Ví dụ 2 : Dùng nhiên liệu hiđro.

Việc xây dựng các nhà máy điện nguyên tử đã đặt ra nhiều vấn đề nghiêm trọng về môi trường, an toàn hạt nhân... Và ngay cả khi những vấn đề trên đã giải quyết được thì cũng không thể dùng để chạy ôtô, máy bay...

Vì vậy một trong những hướng hấp dẫn là dùng nhiên liệu hiđro.

Có hai trở ngại cần khắc phục :

– Tìm ra phương pháp rẻ tiền để điều chế hiđro (đã có tới khoảng 10.000 giải pháp khác nhau nhưng chưa có giải pháp nào thật kinh tế).

– Tìm ra các phương tiện để cất giữ hiđro được an toàn và thuận lợi.

Trong các con tàu Vũ Trụ, hiđro lỏng được cất giữ tương đối an toàn và dễ dàng trong các thùng chứa.*

* Chẳng hạn trên tàu "Con thoi", hiđro lỏng được chứa trong một thùng hình điếu xì gà dung tích 1456,30 lít (và 542 lít oxi lỏng).

http://sachxua.thuvienso.info

Tuy nhiên, trong nhà hay trong xe thì không thuận lợi vì nhiệt độ sôi của hiđro là -253^oC. Vì vậy một trong những cách giải quyết khả thi là cất giữ hiđro dưới dạng một hiđrua kim loại như niobi hiđrua, sắt-titan hiđrua... Khi đốt nóng hiđrua rắn thì H_2 được giải phóng và có thể dùng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong đã được cải tiến chút ít (như mẫu xe của hãng ôtô Mercedés - Benz).

II. NGUYÊN LIỆU CHO CÔNG NGHIỆP

Ngành hóa học đang cùng các ngành khác tìm ra phương pháp khai thác mới và sử dụng một cách tiết kiệm các nguồn nguyên liệu sẵn có. Chẳng hạn như điều chế nitơ từ không khí bằng phương pháp màng, sử dụng các sản phẩm phụ của quá trình sản xuất, tái chế các chất phế thải v.v...

Một nhiệm vụ khác là tìm kiếm các nguồn nguyên liệu mới. *Một trong những hướng có triển vọng là khai thác các nguồn nguyên liệu từ nước biển.*

Ta biết rằng 71% diện tích Trái Đất được bao bọc bởi nước. Các đại dương chiếm khoảng 361 triệu km^2 với độ sâu trung bình là 3,729m. Như vậy các đại dương chứa khoảng 1,35 tỉ km^3 nước.

Trên thực tế, mỗi km^3 nước biển chứa khoảng 36 triệu tấn chất rắn hòa tan. Điều đó có nghĩa là trong các đại dương có hơn $4,8 \times 10^{18}$ tấn chất tan, mà chủ yếu là NaCl.

Các nguyên tố Na và Cl (từ NaCl) cùng 8 nguyên tố khác là Mg, S, Ca, K, Br, C, N, Sr chiếm quá 99% chất tan trong nước biển.

http://sachxua.thuvienso.info

Ngoài NaCl, các nguyên tố trên kết hợp với nhau thành các hợp chất như $MgCl_2$, K_2SO_4, $CaCO_3$ v.v...

Trên thực tế, hầu hết 92 nguyên tố tồn tại trong thiên nhiên đều có thể phát hiện hoặc tách ra được từ nước biển.

Về mặt kinh tế, trong nước biển có* :

130 triệu tấn Cu

4,2 tỉ tấn U

5,3 triệu tấn Au

2,6 triệu tấn Ag

660.000 tấn Pb.

Ngoài ra, một số nguyên tố khác có giá trị kinh tế bao gồm 2,6 tỉ tấn Al, 13 triệu tấn Sn, 260 triệu tấn Mn và 40 triệu tấn Hg.

Đó là một kho dự trữ khổng lồ ! Một mỏ hóa chất hầu như vô tận !

Tuy nhiên, trên thực tế đến cuối thế kỉ 20, chỉ mới có bốn nguyên tố được khai thác ở quy mô công nghiệp với khối lượng lớn : đó là natri, clo, magie và brom.

Ở Mĩ, hầu hết lượng magie sản xuất được là do khai thác từ nước biển và nước biển cũng là nguồn cung cấp chủ yếu brom.

Đối với các nguyên tố khác, việc khai thác chưa kinh tế.

Hiện nay, nhiều kĩ thuật và công nghệ mới đang được nghiên cứu hoặc đang ở giai đoạn thử nghiệm và việc khai thác các nguyên liệu trong nước biển sẽ có triển vọng rất lớn.

---

* Theo số liệu của Viện Khoa học Biển - Trường Đại học Texas - Mĩ.

http://sachxua.thuvienso.info

§2. HÓA HỌC VÀ XÃ HỘI

I. HÓA HỌC VÀ VẤN ĐỀ ĂN, MẶC

Để nâng cao năng suất sản xuất lương thực, thực phẩm, *phân bón hóa học* đóng một vai trò rất quan trọng trong đó sản xuất urê và amoniac là ngành công nghiệp mũi nhọn.

Bên cạnh việc dùng các loại thuốc trừ sâu, diệt cỏ dại truyền thống, các nhà sinh hóa đang nghiên cứu mở rộng việc sử dụng các loại cây nhiệt đới có tác dụng trừ sâu bệnh cho cây trồng mà ít gây độc hại, hạn chế nạn ô nhiễm môi trường.

Cùng với tơ sợi thiên nhiên, tơ sợi hóa học đã góp phần thỏa mãn một phần lớn nhu cầu may mặc của loài người.

II. HÓA HỌC VÀ SỨC KHỎE CON NGƯỜI

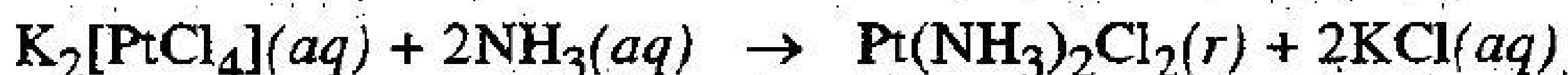
Vấn đề bảo vệ và nâng cao sức khỏe con người bao gồm nhiều mặt, ở đây chỉ đề cập đến thuốc phòng bệnh và chữa bệnh.

Các nhà hóa học đã cùng các nhà y học chế ra hàng chục nghìn dược phẩm khác nhau từ thuốc cảm cúm, an thần đến các loại vitamin, thuốc kháng sinh và hơn nữa là các loại thuốc đặc trị đối với nhiều bệnh hiểm nghèo.

Hiện nay, có hai căn bệnh được các nhà y học và các nhà hóa dược đặc biệt quan tâm tìm tòi thuốc điều trị : bệnh ung thư và bệnh AIDS - căn bệnh đại dịch của thế kỉ.

** Đối với bệnh ung thư*

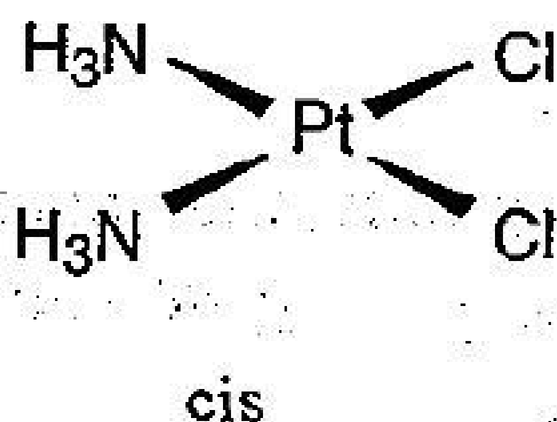
Ngoài việc điều trị bằng các đồng vị phóng xạ như Co - 60, Sr - 90..., các nhà hóa học đã tổng hợp được chất cis-platin (tên thương mại là Platinol) có thể điều trị được một số bệnh ung thư.



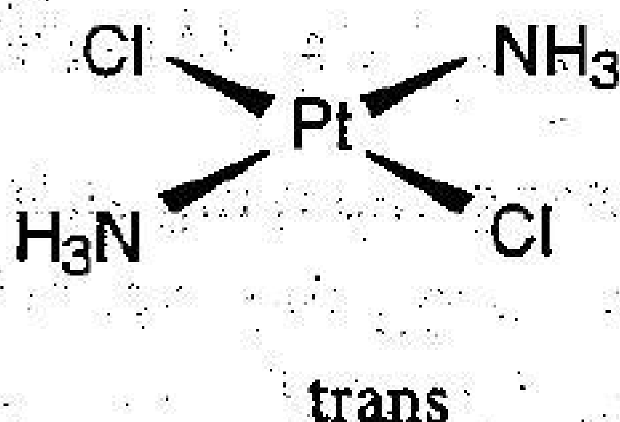
$$K_2[PtCl_4](aq) + 2NH_3(aq) \rightarrow Pt(NH_3)_2Cl_2(r) + 2KCl(aq)$$

http://sachxua.thuvienso.info

Chất $Pt(NH_3)_2Cl_2$ có 2 đồng phân :



cis



trans

Chỉ có dạng cis mới có tác dụng chữa bệnh, còn dạng trans thì không.

Cis-platin được dùng để chữa bệnh ung thư tinh hoàn, buồng trứng, túi mật. (Cis-platin đã chữa khỏi gần 95% bệnh nhân bị ung thư tinh hoàn).

Tuy nhiên, platinol lại có độc tính rất cao và nó tích tụ ở thận, gan và ruột. Do đó người ta phải điều trị đồng thời với thuốc khác để giảm nhẹ tính độc hại đối với tế bào bình thường.

* *Đối với bệnh AIDS*

Đối với căn bệnh thế kỉ này, nhiều nước trên thế giới đang nỗ lực tìm kiếm thuốc chữa trị và bước đầu đã đạt được một vài kết quả tuy còn rất khiêm tốn.

Chẳng hạn, người ta đã tổng hợp được phân tử aziđothymiđin (gọi là AZT) có khả năng làm chậm quá trình phát triển của AIDS. Tuy nhiên thuốc chưa có khả năng diệt virut HIV, lại có nhiều tác dụng phụ và giá thành lại cao. Cũng có thông tin về vài loại thuốc khác đang trong quá trình thử nghiệm.

§3. HÓA HỌC VÀ MÔI TRƯỜNG

Môi trường tự nhiên là một hệ phức tạp trong đó các quá trình vật lí, hóa học và sinh học đan xen vào nhau.

http://sachxua.thuvienso.info

Hóa học môi trường nghiên cứu cách nhận biết các chất hóa học có tác động đến môi trường, nguồn gốc sinh ra chúng. Xem xét các phản ứng hóa học chúng có thể gây ra và ảnh hưởng của chúng, tìm cách hạn chế những tác động xấu đến môi trường.

Trong bài này chỉ xem xét ảnh hưởng về mặt hóa học của một số chất do hoạt động của con người (trong nông nghiệp, công nghiệp, sinh hoạt) sinh ra làm ô nhiễm môi trường mà chủ yếu là trong không khí và trong nước.

I. VẤN ĐỀ Ô NHIỄM KHÔNG KHÍ

1. Không khí sạch

Bầu khí quyển của Trái Đất là một vùng trời có độ cao khoảng 2000km. Tuy nhiên, hầu hết các quá trình có tầm quan trọng đối với đời sống xảy ra trong khu vực từ mặt đất tới chiều cao khoảng 50km.

Không khí bao gồm các chất khí, hơi chất lỏng và những hạt mù.

Thành phần không khí không bị ô nhiễm được ghi trên bảng sau :

Thành phần không khí sạch (trên mặt biển)

Thành phần	Công thức	Nồng độ (theo thể tích)
Nitơ	N_2	78,084 phần trăm
Oxi	O_2	20,94 6 -
Agon	Ar	0,934 -
Hơi nước	H_2O	0,1 tới 1 -
Cacbon đioxit	CO_2	0,033 -
Neon	Ne	18,2 phần triệu
Heli	He	5,2 -
Metan	CH_4	2,0 -
Kripton	Kr	1,1 -

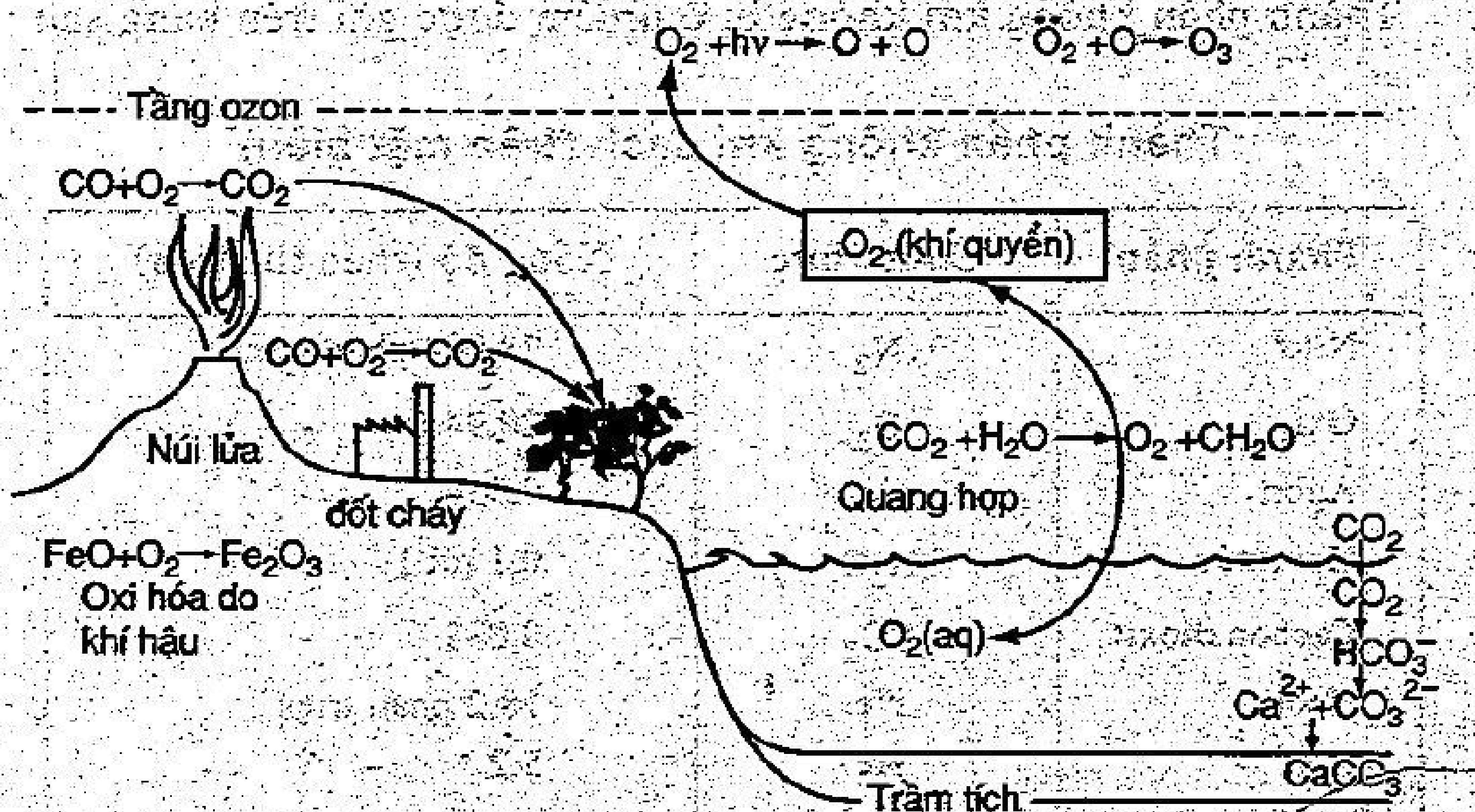
http://sachxua.thuvienso.info

Hiđro	H_2	0,5 phần triệu
Đinitơ oxit	N_2O	0,5 -
Xenon	Xe	0,09 -
Amoniac	NH_3	0,01 -
Nitơ đioxit	NO_2	0,001 -
Lưu huỳnh đioxit	SO_2	0,002 -

Trừ thành phần hơi nước thay đổi nhiều trên mặt đất, còn thành phần của khí quyển hầu như không đổi trong thời gian hàng ngàn năm. Sở dĩ như vậy chủ yếu là do sự tác động của những hệ cân bằng gọi là các chu trình sinh hóa, trong đó quan trọng nhất là :

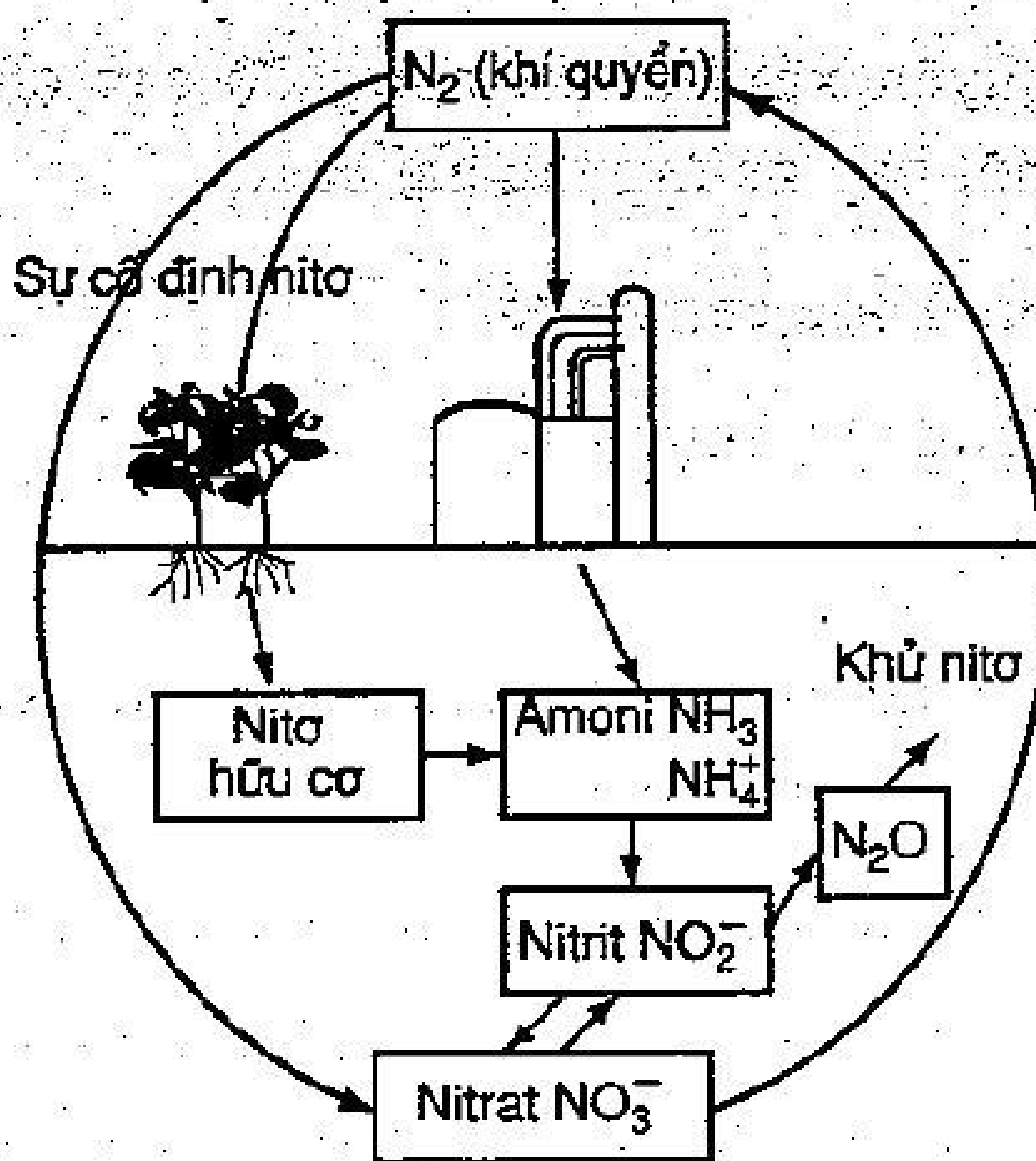
- chu trình oxi,
- chu trình nitơ,
- chu trình cacbon.

Các chu trình trên được tóm tắt trên ba sơ đồ sau.

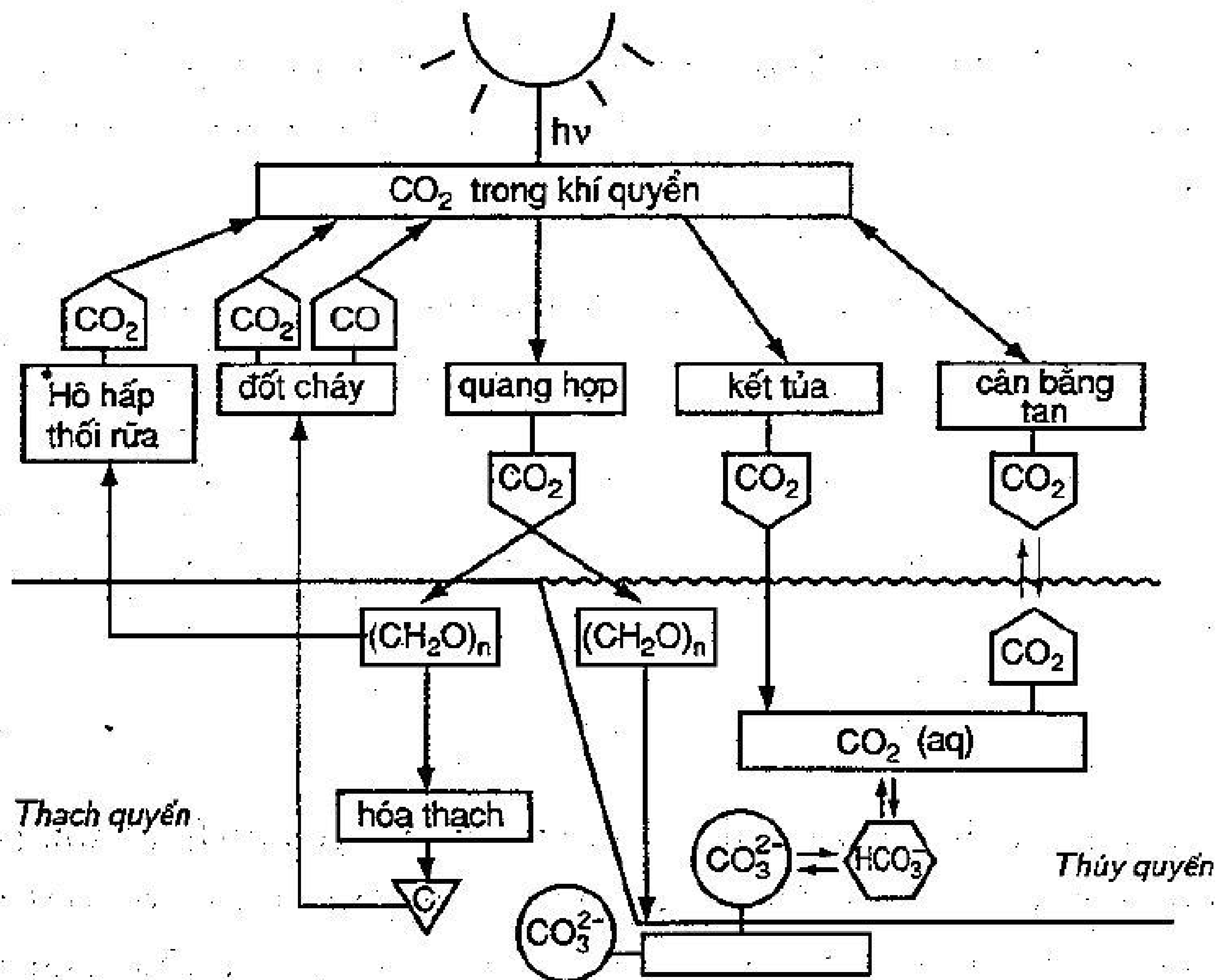


Hình 17-1. Chu trình oxi trong tự nhiên

http://sachxua.thuvienso.info



Hình 17-2. Chu trình nitơ trong tự nhiên



Hình17-3: Chu trình cacbon trong tự nhiên

http://sachxua.thuvienso.info

2. Sự ô nhiễm khí quyển

Sự ô nhiễm khí quyển xảy ra khi nồng độ các chất trong khí quyển đủ để gây ra một hay những tác hại sau :

– tác hại đối với sức khỏe con người ;

– tác hại đối với động vật, thực vật ;

– làm đảo lộn khí hậu ;

– tác hại đối với tài sản (nhà cửa, các công trình kiến trúc, làm xuống cấp các công trình nghệ thuật...).

Các chất gây ra ô nhiễm không khí chủ yếu là khí cacbon đioxit (CO_2), cacbon monooxit (CO), lưu huỳnh đioxit (SO_2), các oxit của nitơ, các hiđrocacbon và các khí hữu cơ khác. Ngoài ra còn các hợp chất của halogen (HF, HCl), H_2S..., khói, bụi, mù.

Bảng dưới đây ghi khối lượng các chất tỏa ra không trung gây ô nhiễm không khí. Số liệu ghi năm 1985 và mỗi năm tăng lên từ 3 – 5%.

Chất gây ô nhiễm	Khối lượng (tấn)	Tỉ lệ
Cacbon monooxit	78×10^6	30%
Lưu huỳnh đioxit	61×10^6	24%
Các oxit nitơ	58×10^6	23%
Khói, bụi	50×10^6	19%
Hiđrocacbon	10×10^6	4%

Các nguồn chất gây ô nhiễm không khí chủ yếu do hoạt động của loài người tạo ra là do vận tải (chủ yếu là ôtô, xe máy), đốt lò (trong nhà máy, nhà ở), các quá trình công nghệ và đốt các chất thải rắn. Dưới đây nêu một số chất gây ô nhiễm chủ yếu.

http://sachxua.thuvienso.info

Các chất chủ yếu gây ô nhiễm không khí

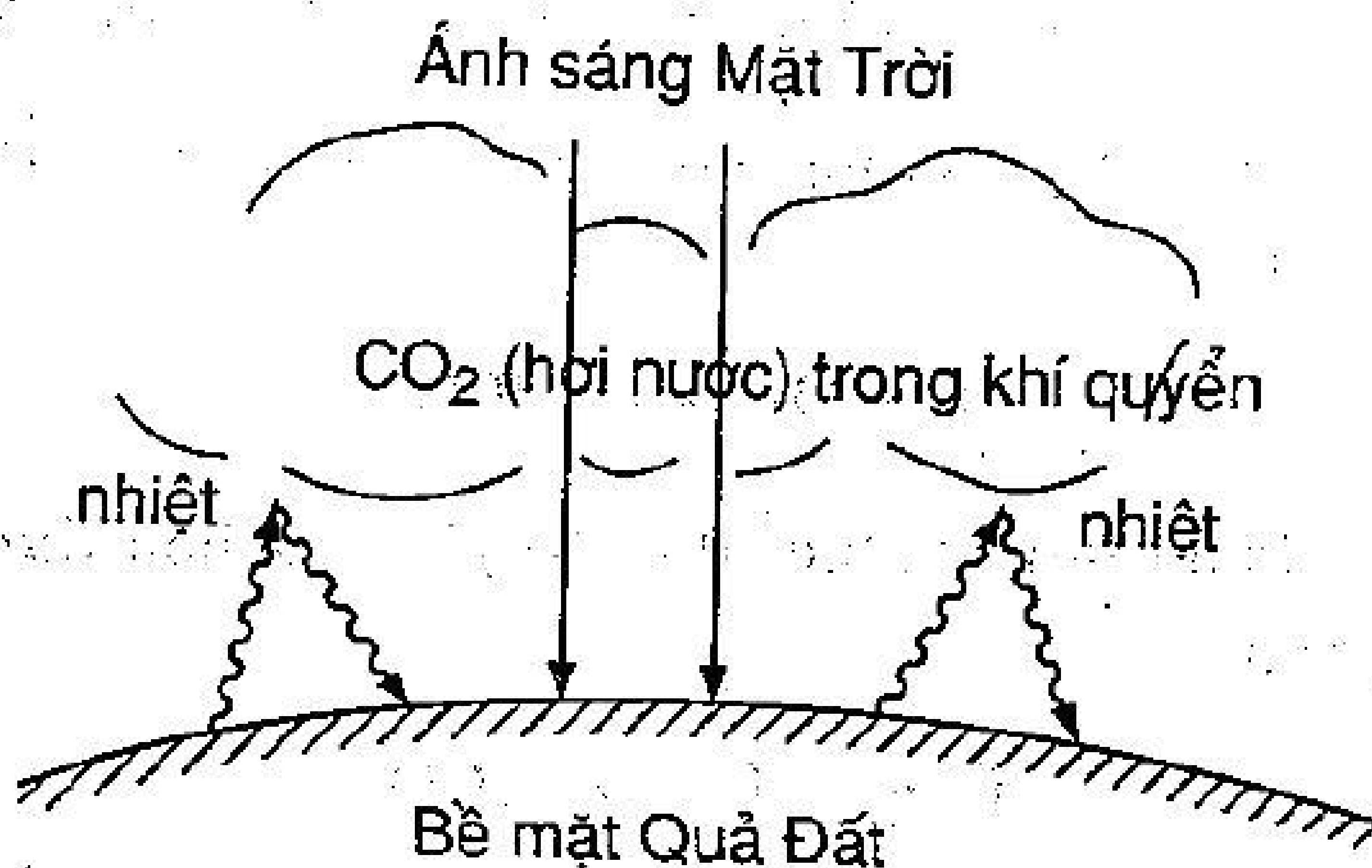
a) *Cacbon đioxit và hiệu ứng nhà kính*

Mặc dù cacbon đioxit (CO_2) không bị coi là chất độc và với nồng độ nhỏ trong khí quyển không ảnh hưởng đến sức khỏe con người nhưng rất có hại vì có ảnh hưởng đến khí hậu toàn cầu.

Do việc sử dụng các nhiên liệu hóa thạch (than, dầu mỏ, khí tự nhiên) ngày càng tăng nên nồng độ khí CO_2 trong khí quyển tăng ít nhất 10% trong vòng 50 năm nay. Và cứ đà này thì nồng độ CO_2 sẽ tăng gấp đôi vào giữa thế kỉ 21 !

Người ta đã biết rằng nhiệt độ trong nhà kính bao giờ cũng cao hơn nhiệt độ bên ngoài. Sở dĩ như vậy là vì ánh sáng Mặt Trời chiếu vào bên trong nhà kính nhưng những bước sóng dài của bức xạ nhiệt (tia hồng ngoại) lại khó thoát ra khỏi lớp kính.

Khí cacbonic (CO_2) trong khí quyển cũng gây hiệu ứng tương tự. Nó hấp thụ các bức xạ nhiệt do mặt đất phát ra. Như vậy, lượng nhiệt đáng lẽ phải tản đi để duy trì cân bằng nhiệt thì lại bị giữ lại làm cho nhiệt độ trên bề mặt Trái Đất tăng lên.



Hình 17-4. Ánh sáng Mặt Trời xuyên qua khí quyển đến mặt đất nhưng nhiệt phát ra từ mặt đất lại bị CO_2 (và hơi nước) giữ lại.

Điều đó có nghĩa là, nồng độ khí cacbonic tăng lên cũng là tăng nhiệt độ của

http://sachxua.thuvienso.info

không khí và do tiếp xúc làm tăng nhiệt độ của bề mặt Trái Đất. Người ta gọi đó là hiệu ứng nhà kính.

Hậu quả của hiệu ứng nhà kính là :

– Làm thay đổi khí hậu toàn cầu, gây bão tố, lũ lụt... có ảnh hưởng xấu đến đời sống và sản xuất của toàn nhân loại.

– Làm tan băng ở Bắc Cực và Nam Cực, do đó mực nước biển dâng lên (về lâu dài có thể lên cao tới 6m).

Chỉ cần mực nước dâng lên mấy mét cũng đủ làm ngập các thành phố ven biển (như Los Angelès, New-York...) hoặc các vùng lãnh thổ thấp như miền nam bang Florida, bang Ludiana (Mĩ), Ai Cập, Việt Nam... cũng là những nước bị ảnh hưởng nặng nề nếu không hạn chế được hiệu ứng này. Trên quy mô toàn cầu, đó là một thảm họa.

b) *Cacbon monooxit, CO*

Ở nồng độ cao, cacbon monooxit là chất độc đối với đời sống các động vật. Ở nồng độ thấp, nó ảnh hưởng âm ỉ đến sức khỏe con người.

Cacbon monooxit được sinh ra chủ yếu do ba quá trình :

– Đốt cháy không hoàn toàn các chất chứa cacbon khi không đủ oxi :



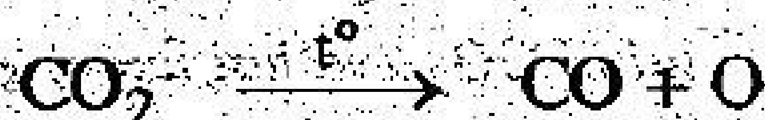
$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

– Phản ứng ở nhiệt độ cao giữa cacbon đioxit và các chất chứa cacbon :



$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

– Sự phân hủy CO_2 ở nhiệt độ cao :



$$CO_2 \xrightarrow{t^o} CO + O$$

http://sachxua.thuvienso.info

Nguồn cacbon monooxit chủ yếu do con người tạo ra là chạy xe bằng xăng (khí thải xả ra CO), một phần khác là do các nhà máy, xí nghiệp đốt than nhiều.

Trong các đô thị và khu công nghiệp thì cacbon monooxit là chất chủ yếu gây ô nhiễm không khí.

Khói thuốc lá cũng là một nguồn gây ô nhiễm chẳng những đối với người hút mà cả với người xung quanh.

Cacbon monooxit là chất độc vì nó kết hợp chặt chẽ với sắt trong hemoglobin làm giảm khả năng chuyển tải oxi của máu.

Ở nồng độ cao, nó có thể gây chết người trong thời gian tương đối ngắn. Ở nồng độ thấp, nó là chất độc chậm, có thể gây tổn thương não, ảnh hưởng đến sự phát triển trí thông minh.

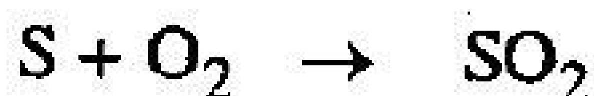
c) *Lưu huỳnh đioxit (SO_2) và những trận mưa axit*

Trong số các tác nhân gây ô nhiễm không khí do con người tạo ra thì khí lưu huỳnh đioxit là nguy hại nhất.

Hiện nay trên Bắc bán cầu, hoạt động của con người đã sản sinh ra một lượng hợp chất của lưu huỳnh trong khí quyển lớn hơn là các quá trình xảy ra trong thiên nhiên (như núi lửa...).

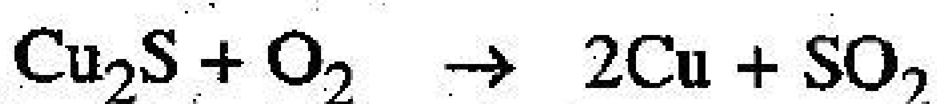
Khí lưu huỳnh đioxit được sinh ra do :

– Quá trình đốt cháy các nhiên liệu chứa tạp chất lưu huỳnh (ví dụ : than đá và dầu mỏ chứa trên 3% lưu huỳnh, xăng chứa khoảng 0,05% lưu huỳnh...)

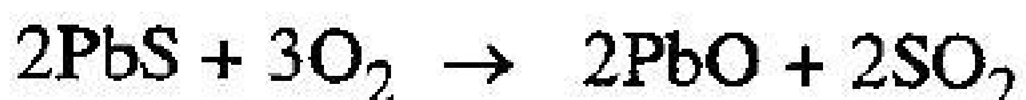


$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

– Quá trình nướng quặng sunfu của các kim loại không phải sắt (như Pb, Zn, Cu) ...



$$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$$



$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$$

http://sachxua.thuvienso.info

– Quá trình lọc dầu.

Khí lưu huỳnh đioxit tan trong nước tạo thành axit sunfurơ

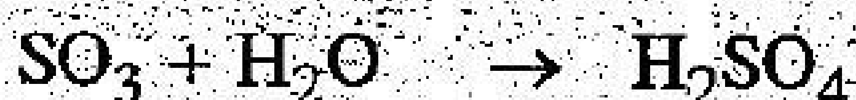


$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

Một lượng nhỏ khí SO_2 bị oxi hóa trong khí quyển tạo thành lưu huỳnh trioxit (SO_3) rồi kết hợp với nước tạo thành axit sunfuric



$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$



$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Lưu huỳnh đioxit có ảnh hưởng tai hại đến sức khỏe con người (làm tổn thương cơ quan hô hấp), làm tàn úa cây cối, làm chết các loài thủy sản (động vật và thực vật dưới nước), tàn phá các công trình kiến trúc, công trình nghệ thuật bằng đá, bằng kim loại.

Tháng 12/1952 do nồng độ SO_2 quá lớn lại thêm bụi bặm nhiều nên ở thành phố London (nước Anh) đã có khoảng 3500 – 4000 người chết vì bệnh hô hấp và bệnh tim.

Lưu huỳnh đioxit (và ở mức độ thấp hơn là các oxit của nitơ) đã gây nên những trận mưa axit.

Nước mưa có pH < 5,6 đã được coi là có độ axit cao, thế mà ở các vùng công nghiệp thì độ pH có giá trị phổ biến là 3,8 – 4,5.

Tháng 4/1991, ở Mĩ, pH của mưa axit có giá trị kỉ lục là 1,5 có nghĩa là nồng độ $[H^+]$ cao gấp 12.600 lần so với nước sạch. Ngay gần đây, ở những vùng rộng lớn thuộc Bắc Âu, Mĩ, Nhật Bản, Trung Quốc, Nga... đều có mưa axit.

Hậu quả là nhiều hồ trên thực tế đã bị chết, ở đó vắng bóng các loài cá và hầu hết các loài thảo mộc cũng như động vật không xương sống. Chẳng hạn ở Bắc Mĩ hơn 200 hồ bị coi là chết hẳn bởi tác động của mưa axit. Trong số 100.000 hồ ở Thụy Điển thì ở 4000 hồ không còn cá nữa.

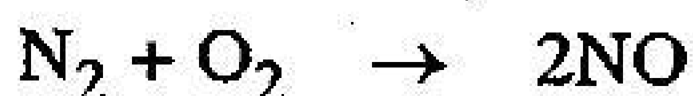
http://sachxua.thuvienso.info

Rừng ở Canađa bị tàn phá bởi mưa axit theo gió thổi từ Mĩ sang. Mưa axit ở các nước Scanđinavơ (Đan Mạch, Thuỵ Điển, Nauy) có nguồn gốc từ các khu công nghiệp nước Anh... đã gây nên những cuộc tranh cãi gay gắt giữa các quốc gia.

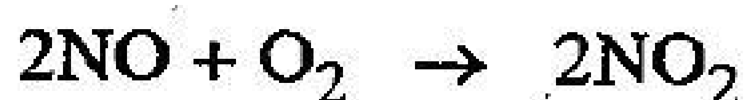
d) *Nitơ oxit*

Trong các oxit của nitơ thì nitơ monooxit (NO) và nitơ đioxit là những tác nhân chủ yếu gây ô nhiễm môi trường.

+ Các oxit của nitơ được tạo ra trong các quá trình đốt cháy ở nhiệt độ cao



$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Các nguồn tạo ra các oxit nitơ là :

– Các xe ôtô chạy bằng xăng hay diezen (chiếm tỉ lệ từ 40 – 85% lượng khí oxit nitơ xả ra khí quyển).

– Các nhà máy điện (chiếm tỉ lệ khoảng 50%).

+ Các oxit nitơ gây ô nhiễm chủ yếu là do chúng tác dụng với ozon trong khí quyển, với hiđrocacbon và ánh sáng Mặt Trời, tạo thành một hỗn hợp gây viêm nhiễm đường hô hấp (nhất là ở những khu công nghiệp ở xứ nóng).

Một phần các oxit nitơ cùng với lưu huỳnh đioxit tạo ra mưa axit.

e) *Ozon*

+ *Tầng ozon*

Tầng ozon là một vùng nằm giữa độ cao 20 – 50km tính từ bề mặt Trái Đất. Khu vực đó chứa nồng độ ozon đáng kể. Nồng độ tối đa của ozon vào khoảng 10 phần triệu trong khu vực giữa 25 – 30 km, còn ở gần mặt đất nồng độ chỉ vào khoảng 0,04 phần triệu.

http://sachxua.thuvienso.info

Ozon được tạo ra từ phân tử oxi (O_2) qua hai quá trình.

– Tia cực tím làm phân hủy phân tử O_2



$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$$

– Sau đó là phản ứng giữa nguyên tử oxi và phân tử oxi



$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

Tầm quan trọng của ozon đối với đời sống là ở chỗ nó hấp thụ từ 95 – 99% tia cực tím (có bước sóng từ 290nm – 320nm) là tác nhân chủ yếu gây ung thư da và một số tổn thương khác.

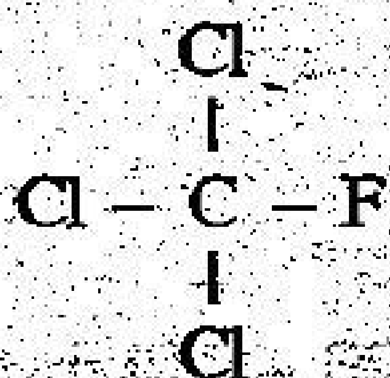
Tuy nhiên tầng ozon có nguy cơ bị phá hủy do :

– Các máy bay phản lực siêu thanh (như loại Concorde) xả các oxit nitơ như NO, NO_2 trên tầng cao của khí quyển. Các khí này có khả năng phản ứng với ozon.

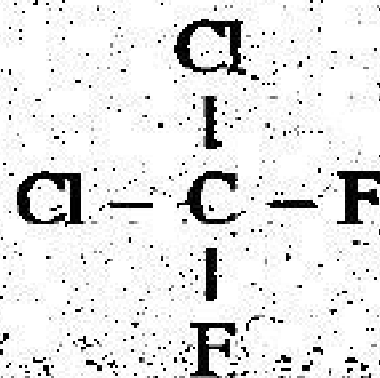
– Phân đạm được dùng trong nông nghiệp có thể sản sinh ra khí đinitơ oxit (N_2O) bốc dần lên tầng ozon.

– Hợp chất florocacbon hay freon được dùng rộng rãi làm chất làm lạnh (trong máy điều hòa nhiệt độ, tủ lạnh...).

Các florocacbon quan trọng là freon-11 và freon-12



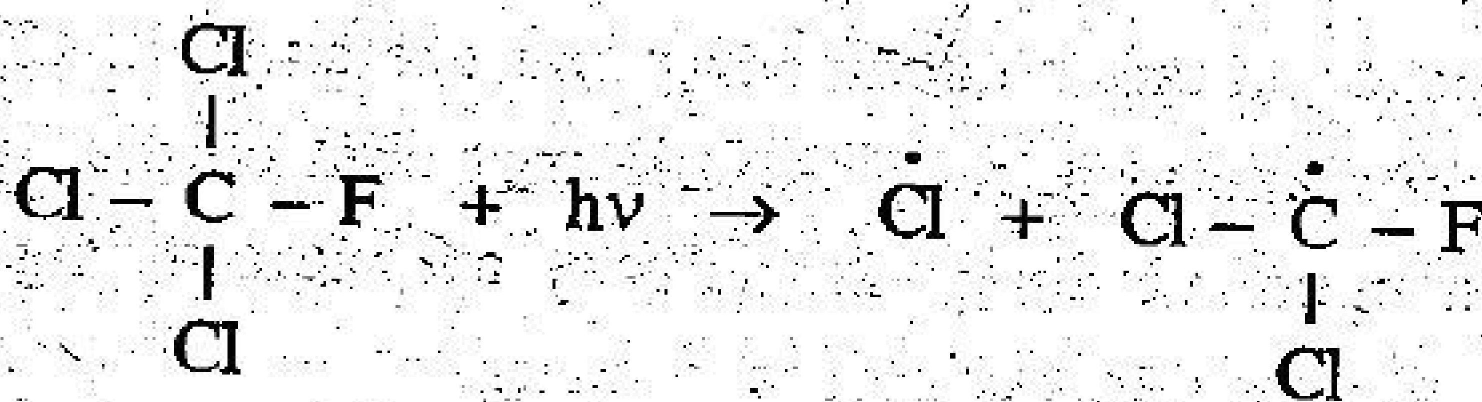
và



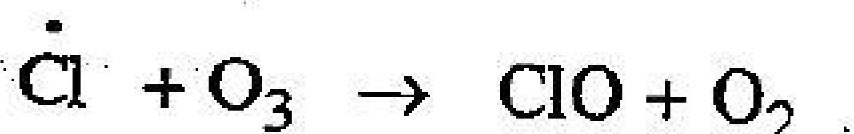
Phản ứng làm giảm ozon có khả năng xảy ra như sau :

– Florocacbon bị phân hủy và tạo thành gốc tự do

http://sachxua.thuvienso.info



– Gốc tự do sẽ phản ứng với ozon :



Các nghiên cứu đã cho biết :

– Tầng ozon bao quanh Trái Đất đã giảm khoảng 1,5% do sử dụng freon. Và nếu tầng ozon bị giảm 1% thì lượng tia cực tím tới được bề mặt Trái Đất sẽ tăng lên 2% và nguy cơ mắc bệnh ung thư da sẽ tăng lên 4%.

Cho đến cuối thế kỉ 20, lượng ozon đã giảm khoảng 4%. Nếu lượng florocacbon cứ tiếp tục được sử dụng và phóng thả vào khí quyển với tốc độ như năm 1977 thì sang đầu thế kỉ 21 lượng ozon sẽ giảm 11 – 16% và tia cực tím sẽ tăng lên 30 – 40%*.

+ *Ozon ở dưới thấp*

Nếu ở trên cao, tầng ozon là lá chắn bảo vệ đời sống con người khỏi tác hại của tia cực tím thì ở dưới thấp, việc tích tụ ozon lại gây nguy hại tới môi trường.

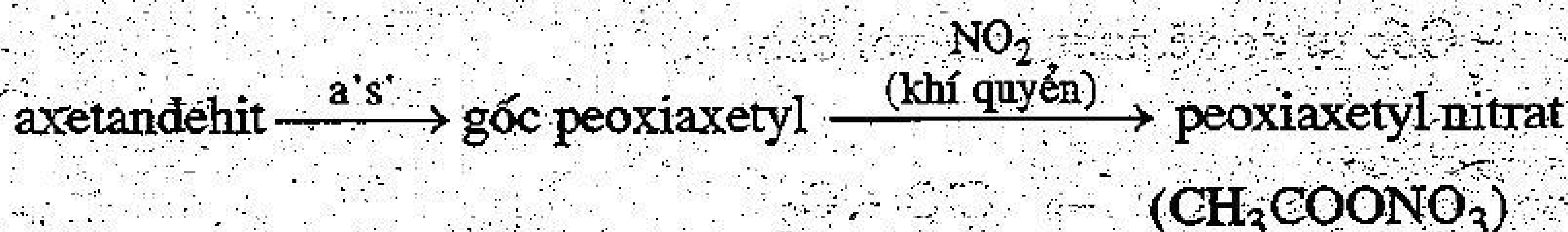
Ozon làm tấy màng mắt, làm tổn thương đường hô hấp. Thêm vào đó, vì là chất oxi hóa mạnh, nó tác động tới nhiều đối tượng trong môi trường. Chẳng hạn làm dòn cao su, chất dẻo, làm tổn hại đời sống của các loài sinh vật. Ozon và các gốc hiđroxit tác dụng

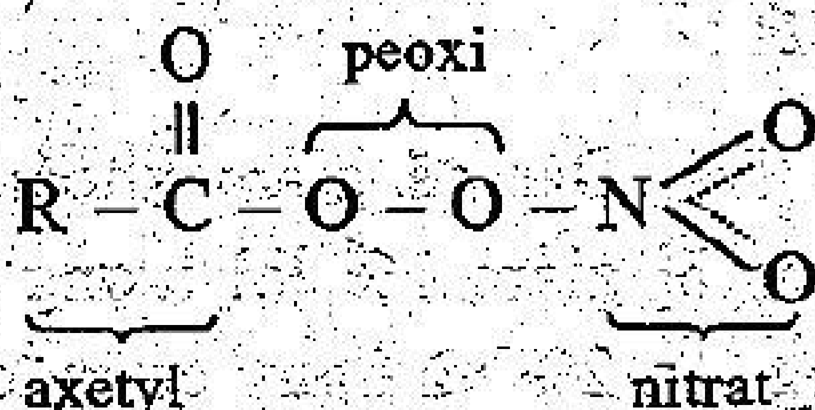
---

* Tháng 10/1986, vệ tinh Nimbus-7 đã chụp ảnh được một lỗ thủng lớn trong tầng ozon trên vùng trời Nam Cực.

http://sachxua.thuvienso.info

với các hiđrocacbon tạo ra các anđehit như axetanđehit. Chất này lại tạo ra chất peoxiaxetyl nitrat (PAN) là một chất có tác hại lớn đến sức khỏe con người và động vật (làm tấy da, viêm đường hô hấp) ; nó cũng làm tổn hại đến cây cối, mùa màng.





g) *Gốc hiđrocacbon*

Nguồn chủ yếu tỏa ra các hiđrocacbon trong khí quyển là sự đốt cháy không hoàn toàn các nhiên liệu dầu mỏ, khí đốt (xe cộ, các nhà máy...) và sự bay hơi các sản phẩm của dầu mỏ trong khi cất giữ.

Trong khí quyển, các hiđrocacbon, đặc biệt là các hiđrocacbon không no tham gia hàng loạt phản ứng phức tạp tạo ra PAN là chất độc hại ta vừa nêu ở trên. Nó được coi là chất trung gian tạo ra mù trên bầu trời các khu công nghiệp.

h) *Khói, bụi, mù*

Khói, bụi, mù gồm những hạt chất rắn và chất lỏng nhỏ li ti lơ lửng trong khí quyển. Chúng gây ô nhiễm nghiêm trọng ở các vùng đô thị, các khu công nghiệp và các vùng mỏ.

Những hạt li ti này được tạo ra khi đốt các nhiên liệu rắn và lỏng, khi thiêu đốt chất thải, khai thác mỏ, phun thuốc trừ sâu, diệt cỏ...

Các chất chủ yếu tạo ra khói, bụi, mù bao gồm :

– Tro khi đốt than (các loại than chứa tới 30% tro).

http://sachxua.thuvienso.info

– Bụi công nghiệp như amiăng, bụi kim loại.

– Các hiđrocacbon thơm sinh ra do sự phân hủy than đá ở nhiệt độ cao (như benzopiren).

– Các hạt chì (khi đốt xăng pha chì).

– Mù axit sunfuric sinh ra từ lưu huỳnh trioxit (SO_3) và hơi nước.

Khói, bụi, mù đều có hại cho đường hô hấp ; cư dân vùng mỏ, ở các đô thị có thể bị bệnh nhiễm silic, nhiễm amiăng...

Một số bụi là chất độc như chì, axit sunfuric...

Một số chất gây ung thư như amiăng, benzopiren...

3. Một số biện pháp nhằm hạn chế sự ô nhiễm khí quyển

Có thể làm giảm lượng khí thải vào không khí bằng cách :

– Trước mắt, Chính phủ các nước cần ban hành điều luật bắt buộc các nhà máy, xí nghiệp phải xử lí các khí thải (giữ lại các chất độc hại) trước khi xả vào không khí.

– Cải tiến máy móc để tăng hiệu quả đốt nhiên liệu (than đá, dầu mỏ, khí đốt).

– Nghiên cứu tìm ra các nhiên liệu mới không gây ô nhiễm (ví dụ thay xăng bằng rượu metylic, dùng nhiên liệu hiđro...). Trước mắt hạn chế dần tiến tới cấm dùng xăng pha chì.

– Hạn chế việc dùng ôtô con, xe máy trong các đô thị bằng cách phát triển các phương tiện giao thông công cộng. Khuyến khích dùng xe chạy bằng điện, acquy, pin Mặt Trời...

– Trước mắt hạn chế dần tiến tới cấm dùng freon làm chất làm lạnh.

– Giảm bụi, mù bằng cách áp dụng các kĩ thuật lắng bao gồm các thanh lắng tĩnh điện (dùng dòng điện để khử điện tích của các hạt keo cản trở sự ngưng kết), các phòng lắng trọng lực v.v...

http://sachxua.thuvienso.info

– Hạn chế hút thuốc lá.

v.v...

Do tính chất cấp bách của vấn đề ô nhiễm môi trường, đặc biệt là hiệu ứng nhà kính nên năm 1992, nguyên thủ của tất cả các quốc gia trên toàn thế giới đã họp tại Canađa và năm 1997 kí hiệp ước Kyoto (Nhật Bản) quy định giảm 5,2% lượng khí độc hại mà chủ yếu là khí CO_2 (so với năm 1990). Riêng Mĩ, nước công nghiệp lớn nhất, có lượng khí thải ra không trung bằng 1/4 lượng khí thải toàn thế giới phải giảm 7%.

II. VẤN ĐỀ Ô NHIỄM NƯỚC

1. Chất lượng nước

Chất lượng của nước phụ thuộc vào các yếu tố chủ yếu sau :

a) *Oxi hòa tan*

Oxi hòa tan trong nước rất cần thiết đối với đời sống các sinh vật sống dưới nước (bao gồm cả thực vật và động vật).

Mặc khác, oxi cũng cần thiết để phân hủy các chất thải trong nước.

Khi nhiệt độ tăng thì lượng oxi tan trong nước giảm.

Nồng độ oxi bão hoà trong nước

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ oxi bão hòa (phần triệu = mg/l)	
	Trong nước ngọt	Trong nước biển
10	10,9	9,0
20	8,8	7,4
30	7,5	6,1
40	6,6	5,0

http://sachxua.thuvienso.info

b) *Các huyền phù rắn*

Các chất rắn không tan lơ lửng trong nước ngăn cản ánh sáng Mặt Trời xuyên xuống các tầng sâu của nước, làm giảm khả năng quang hợp và làm thay đổi đời sống của các sinh vật nước.

Các huyền phù rắn thường là bùn và đất sét, tảo và vi khuẩn, các chất vô cơ như cát, đá vôi, sắt oxit v.v...

c) *Độ axit và độ kiềm*

Độ axit hay độ kiềm của nước có ảnh hưởng đến sinh thái và đến chất lượng nước sinh hoạt của con người (nước chua, lợ...).

+ *Độ kiềm*

Độ kiềm tự nhiên của nước chủ yếu là do cân bằng của các phân tử và ion $CO_2(k)$, HCO_3^-, CO_3^{2-} và OH^-.

Độ kiềm do con người tạo nên là do KOH, NaOH (công nghiệp) thải vào nước ; bón vôi ($Ca(OH)_2$), supe photphat $Ca(H_2PO_4)_2$ và $CaSO_4$. Nước xà phòng (như $NaC_{17}H_{35}COO$), các chất tẩy rửa khác bao gồm Na_2CO_3, natri poliphotphat $Na_5P_3O_{10}$ và natri metasilicat Na_2SiO_3, v.v...

+ *Độ axit*

– Độ axit tự nhiên chủ yếu là do sự có mặt các phân tử và ion sau : $CO_2(k)$, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, H_2S, Fe^{3+} và các ion kim loại khác, protein và axit hữu cơ.

– Độ axit do con người tạo ra :

- Axit mạnh HCl, H_2SO_4 trong các quá trình công nghiệp thải ra.
- Khai thác mỏ, vi khuẩn oxi hóa các quặng sunfua sinh ra H_2SO_4.
- Mưa axit.

http://sachxua.thuvienso.info

Độ pH của nước tự nhiên là 6,5 – 8,5. Nước ngọt thường chứa các ion làm một hệ đệm.

Hầu hết các động vật dưới nước có thể sống được tới pH < 4, còn cây cối bị tổn thương khi pH < 4,5.

d) *Các nguyên tố vi lượng và các chất dinh dưỡng*

Các nguyên tố vi lượng và chất dinh dưỡng quan trọng nhất trong nước tự nhiên là :

– nitơ (dưới dạng NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, NH_3, protein aminoaxit),

– photpho (HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ và các photphat hữu cơ),

– halogen (Cl^-, F^-),

– kim loại kiềm, kiềm thổ (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, ...)

– thuỷ ngân (Hg^{2+}), cađimi (Cd^{2+}), chì (Pb^{2+})...

e) *Các vi sinh vật*

Các vi sinh vật có mặt trong nước tự nhiên bao gồm các động vật nguyên sinh, vi khuẩn, virut, tảo và nấm.

Một số vi sinh vật có khả năng gây bệnh thương hàn, dịch tả, kiết lị v.v...

Một số vi sinh vật có vai trò quan trọng làm sạch nước tự nhiên như chúng góp phần phân hủy các rác thải...

Sau đây là một số thông số về chất lượng nước tự nhiên chưa bị ô nhiễm.

http://sachxua.thuvienso.info

Chất lượng của nước tự nhiên

Các chất chứa trong nước	Nước ngọt	Nước biển
pH	6 – 8	8,0
Oxi hòa tan	6 – 8 phần triệu	6 – 8 phần triệu
Các ion tan		
Na^+	6,7 –	30,4 –
K^+	1,5 –	1,1 –
Ca^{2+}	17,5 –	1,2 –
Mg^{2+}	4,8 –	3,7 –
Cl^-	4,2 phần triệu	55,2 phần triệu
SO_4^{2-}/HSO_4^-	17,5 –	7,7 –
CO_3^{2-}/HCO_3^-	33,0 –	0,4 –
Hg^{2+}	< 1 phần tỉ	0,03 phần tỉ
Cd^{2+}	< 1 –	0,1 –
Pb^{2+}	< 1 –	1 –

1 phần triệu = 1mg/lit

1 phần tỉ = 1mg/kilo it

2. Bản chất của sự ô nhiễm nước

Sự ô nhiễm nước xảy ra khi các hoạt động của con người làm thay đổi tính chất vật lí, hóa học, sinh học hoặc cảnh quan của môi trường.

Sự ô nhiễm có thể do :

– Con người đổ trực tiếp chất thải vào các nguồn nước : ao, hồ, sông, suối, biển...

– Đưa vào nước một cách gián tiếp : đất, không khí bị nhiễm bẩn, nước mưa hòa tan các chất gây ô nhiễm chảy vào các nguồn nước.

http://sachxua.thuvienso.info

Các tác nhân gây ô nhiễm nước có thể là một (hay nhiều) trong số các loại sau (là thành phần của chất thải).

a) *Các chất lấy oxi của nước*

Oxi tham gia vào quá trình phân hủy chất thải, cho nên vi khuẩn càng phân hủy nhiều rác thải thì lượng oxi hòa tan trong nước càng giảm nhiều, càng có hại cho đời sống của các sinh vật dưới nước.

Người ta gọi những chất thải này là những chất khử oxi của nước. Hầu hết những chất khử oxi của nước là những chất hữu cơ có nguồn gốc động vật và thực vật như phân súc vật, rơm rạ, các chất thải trong công nghiệp làm đường, làm giấy, lọc dầu, lò mổ, công nghiệp bia, nước ngọt...

b) *Các chất độc*

– *Hóa dầu*

Ta biết rằng dầu mỏ chiếm tới 44% nguồn năng lượng dùng cho công nghiệp toàn thế giới.

Quá trình khai thác, chế biến, chuyên chở, cất giữ và sử dụng dầu gây nên sự ô nhiễm các nguồn nước một cách nghiêm trọng.

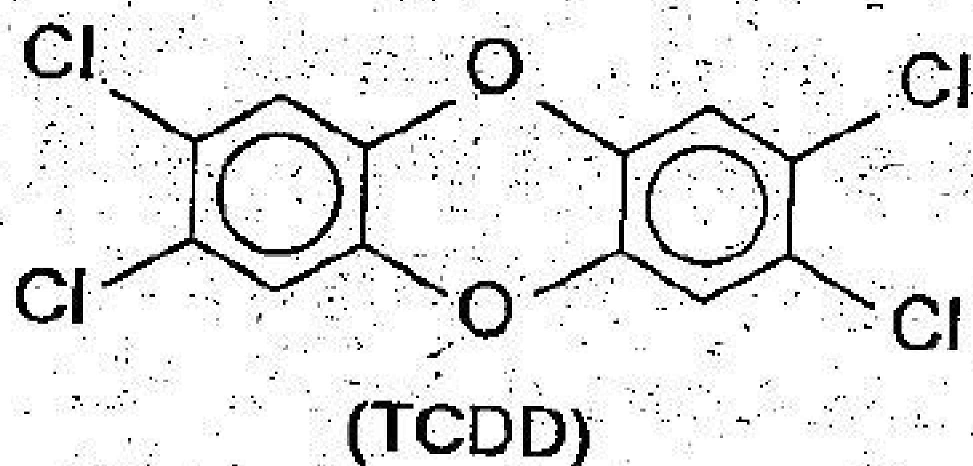
Hàng năm, bằng cách này hay cách khác, hơn 6 triệu tấn dầu mỏ bị chảy vào đại dương (thường là vào các vùng ven biển) làm tổn hại lớn đến đời sống các loài chim, các sinh vật phù du, các loài giáp xác, san hô và cây cối...

– *Các chất hữu cơ tổng hợp*

Mỗi năm, hàng nghìn tấn thuốc trừ sâu, diệt cỏ, thuốc tẩy trùng, các chất thải trong công nghệ chế biến thực phẩm, các dược phẩm, nilông đã xâm nhập vào đất, vào nước.

Trong số các chất kể trên thì thuốc trừ sâu, diệt cỏ chiếm hàng đầu về tác hại đến môi trường, trong đó có chất đioxin (TCDD) là tác nhân gây ung thư và quái thai.

http://sachxua.thuvienso.info



2,3,7,8 - tetraclorođibenzo-p-đioxin

c) *Các kim loại nặng*

Mặc dù một vi lượng kim loại như Mn, Fe, Co, Zn, Sn, Mg rất cần cho đời sống, song nhiều kim loại nặng đặc biệt có hại như chì, thủy ngân, cađimi.

+ *Ô nhiễm thủy ngân*

Thủy ngân là một trong những chất gây ô nhiễm nguy hiểm nhất. Từ nhiều thế kỉ trước, thủy ngân đã được coi là một chất độc.

Hàng năm, thế giới sản xuất được khoảng 12.000 đến 15.000 tấn thủy ngân trong đó chỉ khoảng 20% là được thu hồi, tái chế lại, số còn lại được thải vào đất, nước và không khí. Thêm vào đó khoảng 5.000 tấn bị bay vào khí quyển khi đốt than đá, dầu mỏ, khí đốt.

Thủy ngân thâm nhập vào môi trường dưới dạng :

– Đơn chất thủy ngân.

– Hợp chất của ion thủy ngân I (Hg_2^{2+}), ion thủy ngân II (Hg^{2+})

– Hợp chất hữu cơ như C_2H_5HgCl.

Mặc dầu đơn chất thủy ngân và hợp chất vô cơ của nó đã rất độc nhưng hợp chất hữu cơ còn độc hơn nhiều. Nó nguy hiểm ở chỗ ngăn cản sự trao đổi glycoza trong cơ thể làm cho nạn nhân bị liệt rồi dẫn đến tử vong. Nó cũng có tác động đến hệ thần kinh gây choáng váng, nôn mửa, bất tỉnh... Nếu nhiễm độc thủy ngân lâu dài do thức ăn thì còn có hại cho cả bào thai...

http://sachxua.thuvienso.info

Thảm họa ngộ độc thủy ngân đã từng xảy ra ở Minimata (Nhật Bản) do các nhà máy sản xuất PVC và các hóa chất hữu cơ thải ra vịnh Minimata. Bùn ở đây chứa tới 700 mg/l chủ yếu là $HgCl_2$, HgS và một lượng nhỏ hợp chất cơ – thủy ngân. Lượng thủy ngân trong tôm, cá và các loài sò, hến lớn gấp 60 lần so với mức bình thường. Người và súc vật ăn cá nhiễm thủy ngân bị chết (khoảng 150 người) và hàng nghìn người bị nhiễm độc mang di chứng suốt đời.

+ Ô nhiễm chì

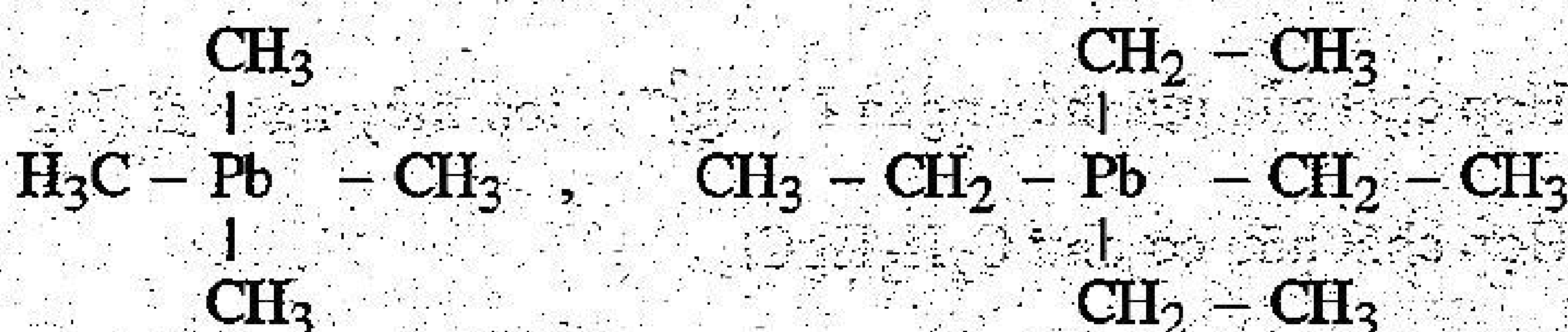
Từ xưa, người ta đã biết tới bệnh ngộ độc chì. Ngày nay, trong xã hội công nghiệp, chì là một trong những kim loại được sử dụng rộng rãi nhất và nó làm ô nhiễm cả nước và không khí.

Hàng năm, thế giới sản xuất được từ 3 – 5 triệu tấn chì, được dùng nhiều trong việc sản xuất acquy (khoảng 43%), sản phẩm kim loại (khoảng 26%), phụ gia vào xăng (khoảng 20%).

Chì được thải ra dưới dạng :

– Chì kim loại.

– Các ion Pb^{2+}, các hợp chất vô cơ của Pb^{2+} và hợp chất hữu cơ như chì tetraetyl, chì tetrametyl...



Dạng độc nhất của chì là cation Pb^{2+}, nó cản trở việc tổng hợp hemoglobin do đó làm giảm khả năng chuyển tải oxi của máu. Nó cũng gây ra các bệnh đau bụng, đau đầu, co giật, mất ngủ, tổn thương não. Ngay ở nồng độ thấp chì cũng có hại cho não của trẻ nhỏ : chúng kém thông minh và mất khả năng tập trung tư tưởng.

http://sachxua.thuvienso.info

Người ta bị nhiễm độc chì do :

– hấp thụ chì qua thức ăn (dẫn bằng ống chì),

– qua thực phẩm đã nhiễm chì (tôm, cá...),

– đồ hộp (các hộp thực phẩm hàn chì),

– hấp thụ qua không khí (hít phải bụi chì khi nấu chảy chì, trong khí thải của các xe chạy xăng pha hợp chất của chì). Chỉ riêng thành phố Sydney (Australia), mỗi năm xe cộ xả vào không khí tới 1500 tấn bụi chì (một phần theo nước mưa đi vào các nguồn nước).

d) *Các chất dinh dưỡng*

Khi nước quá dư thừa chất dinh dưỡng thì các loài rong, rêu, tảo, nấm... mặc sức sinh sôi nảy nở. Chúng cản ánh sáng Mặt Trời xuyên qua nước làm nhiều giống loài bị chết. Đến khi các loại tảo này chết đi thì một phần quan trọng oxi hòa tan trong nước lại tham gia vào quá trình phân hủy chúng, do đó lượng oxi trong nước càng bị hao hụt.

– Nước bị ô nhiễm bởi các chất dinh dưỡng chứa cacbon (các hợp chất hữu cơ trong nước thải sinh hoạt, nước thải trong sản xuất, chăn nuôi...).

– Các chất dinh dưỡng chứa đạm, nguồn chủ yếu là các oxit nitơ tan trong nước mưa, phân đạm.

– Nước bị ô nhiễm bởi các chất dinh dưỡng chứa lân chủ yếu là phân lân sau đó là các chất tẩy rửa (nhiều chất chứa tới hơn 30% tripoliphotphat $Na_5P_3O_{10}$).

e) *Các huyền phù rắn*

Các huyền phù rắn làm vẩn đục nước, cản trở ánh sáng Mặt Trời xuyên vào nước, ảnh hưởng xấu đến sự phát triển các sinh vật sống dưới nước, giảm chất lượng nước sinh hoạt.

http://sachxua.thuvienso.info

Việc tưới tiêu trong nông nghiệp, đổ các chất thải công nghiệp, trồng trọt, chăn nuôi, sinh hoạt... đều làm cho nước vẩn đục.

f) *Các chất phóng xạ*

Trong xã hội công nghiệp ngày nay, các vật liệu phóng xạ được sử dụng rộng rãi và các lĩnh vực dùng nhiều là :

– Y tế : dùng điều trị bệnh ung thư..., dùng chẩn đoán bệnh.

– Các ngành khoa học : năng lượng hạt nhân (chất thải hạt nhân, chiếu xạ gây đột biến gen...).

– Khai thác, chế biến quặng phóng xạ.

Nếu quá liều lượng, các tia phóng xạ có thể gây ra bệnh ung thư, gây đột biến gen (một trong những hậu quả là quái thai), giảm tuổi thọ... và nhiều bệnh mãn tính khác. Bị nhiễm xạ nặng dễ đi đến tử vong.

g) *Các vi sinh vật*

Các chất thải chứa nhiều loại vi trùng, virut... gây bệnh là các chất thải sinh hoạt (của người và động vật), đặc biệt là các chất thải y tế, nước cống rãnh...

h) *Nhiệt*

Ô nhiễm nước do nhiệt cũng là một loại ô nhiễm quan trọng vì nó làm rối loạn hệ sinh thái do :

• lượng oxi tan trong nước giảm đi khi nhiệt độ tăng,

• làm tăng tốc độ các phản ứng xảy ra trong nước (thông thường khi nhiệt độ tăng $10^{o}C$ thì tốc độ phản ứng tăng 2 lần).

• làm thay đổi chu trình sống và các quá trình tự nhiên của cơ thể nhiều giống loài trong nước (sự di cư, sinh sản...).

Sự ô nhiễm chủ yếu là do :

http://sachxua.thuvienso.info

– Các nhà máy điện – đặc biệt là các nhà máy điện nguyên tử, các ngành công nghệ dùng nước làm chất làm lạnh.

– Các xí nghiệp dùng than đá, dầu mỏ, khí đốt xả từ 50 – 60% nhiệt ra môi trường xung quanh, còn các nhà máy điện nguyên tử xả tới 70% (người ta gọi là chất thải nhiệt).

3. Một số biện pháp nhằm hạn chế sự ô nhiễm nước

+ Về mặt pháp lí, nhà nước cần ban hành các điều luật bắt buộc :

– các nhà máy, xí nghiệp, các cơ sở sản xuất, các bệnh viện... phải xử lí chất thải trước khi xả vào ao, hồ, sông, biển...

– phải tuân thủ các quy tắc an toàn sức khỏe, an toàn thực phẩm, bảo vệ môi trường khi sử dụng phân bón, phun thuốc trừ sâu, diệt cỏ, v.v...

– có các biện pháp làm sạch nước – nhất là nước dùng trong sinh hoạt.

Thường nước được xử lí qua các giai đoạn sau :

Giai đoạn 1

• Tách các chất vẩn đục trong nước bằng phương pháp lọc – để lắng.

• Tiệt trùng bằng clo.

Giai đoạn 2

Sau khi đã xử lí qua giai đoạn 1, cho nước chảy chậm thành tia qua một sàn rải sỏi, cát. Ở đó các vi khuẩn (tụ tập trong sỏi, cát) oxi hóa các chất hữu cơ (hiệu suất có thể đạt tới 75 – 85%).

Giai đoạn 3

Làm giảm đáng kể các chất vẩn đục còn sót lại ở giai đoạn 1, làm giảm các chất vô cơ và hữu cơ tan trong nước.

http://sachxua.thuvienso.info

• Đánh phèn

Phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4.24H_2O$ làm kết tủa một số photphat tan :



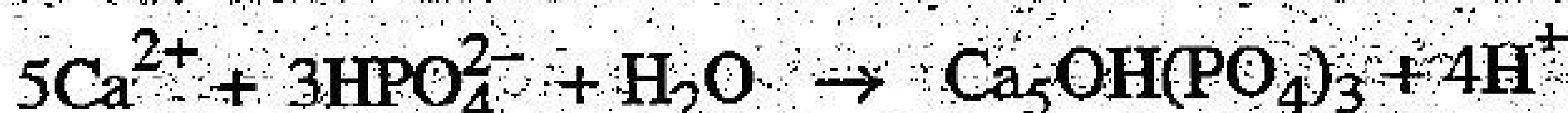
$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow Al(PO_4)$$



$$2Al^{3+} + 3HPO_4^{2-} \rightarrow Al_2(HPO_4)_3$$

• Hấp phụ bằng than hoạt tính các chất hữu cơ tan.

• Dùng vôi (sinh ra Ca^{2+}) làm kết tủa các photphat tan.



$$5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3 + 4H^+$$

• Trao đổi ion làm mềm nước.

• Thẩm thấu ngược

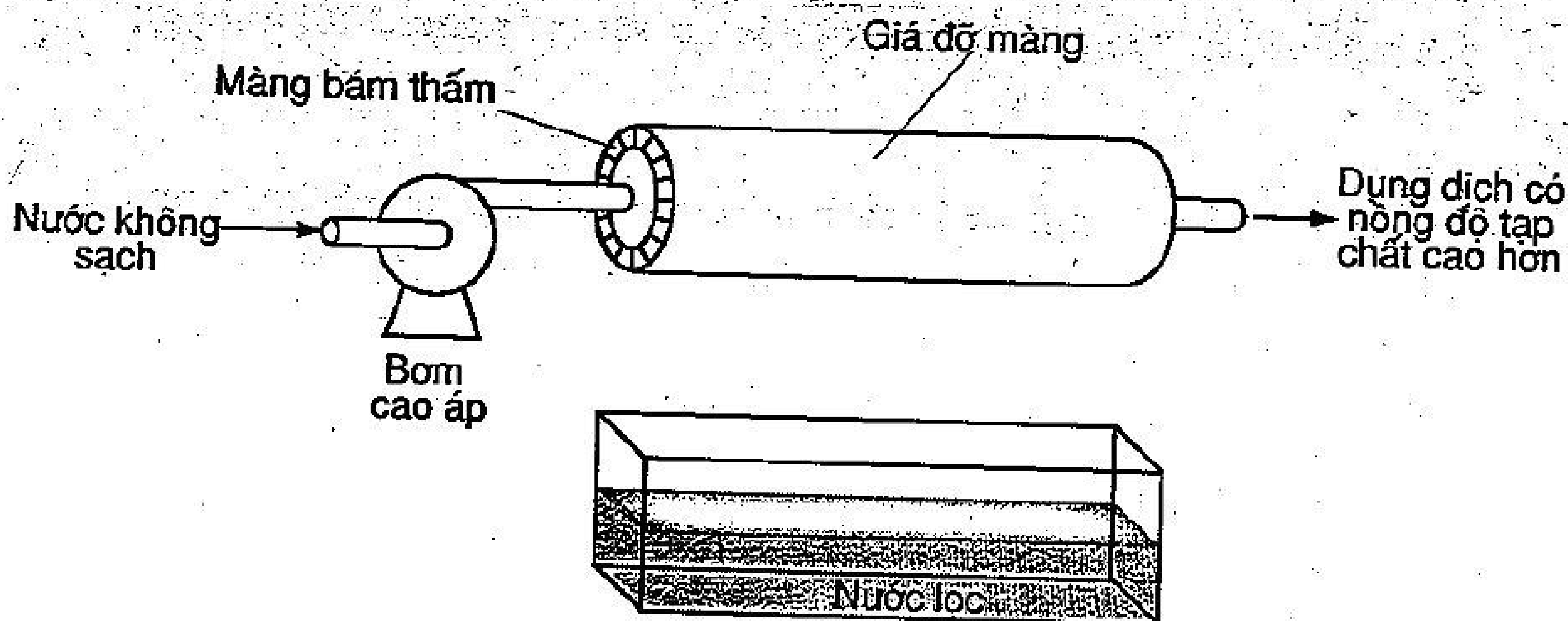
Khi ta đặt một màng bán thấm (chẳng hạn chế tạo bằng axetat xenlulozơ) ngăn cách hai dung dịch có nồng độ khác nhau thì các phần tử của dung môi sẽ đi qua màng bán thấm từ dung dịch có nồng độ thấp đến dung dịch có nồng độ cao. Hiện tượng trên gọi là sự thẩm thấu.

Ví dụ : Khi ta đặt một màng bán thấm ngăn cách nước nguyên chất và dung dịch nước muối thì các phần tử nước của nước nguyên chất sẽ đi qua màng bán thấm vào dung dịch nước muối.

Nhưng nếu ta nén dung dịch nước muối với áp suất lớn hơn áp suất thẩm thấu của nó thì xảy ra hiện tượng *thẩm thấu ngược* nghĩa là các phần tử nước trong dung dịch nước muối đi qua màng bán thấm vào nước nguyên chất.

Người ta dùng phương pháp này để lọc nước biển có độ mặn trung bình thành nước ngọt rất có hiệu quả. Nồng độ của chất rắn tan giảm từ 1744 phần triệu xuống còn 90 phần triệu. Cũng cần lưu ý rằng, theo tiêu chuẩn của tổ chức y tế thế giới thì tổng nồng độ chất tan trong nước uống phải nhỏ hơn hoặc bằng 500 phần triệu.

http://sachxua.thuvienso.info



Hình 17-5. Làm sạch nước theo phương pháp thẩm thấu ngược

Phương pháp này rất kinh tế, vì không cần nhiệt nên giá thành hạ, dễ chế tạo thiết bị và thao tác đơn giản.

Ở nhiều nước thiếu nước ngọt như Côoét, Arập Xêut người ta đã xây dựng những nhà máy lớn sản xuất nước ngọt từ nước biển theo phương pháp trên.

III. VẤN ĐỀ Ô NHIỄM ĐẤT

Tất cả những tác nhân gây ô nhiễm khí quyển và ô nhiễm nước nêu trên cũng là những tác nhân gây ô nhiễm đất. Ngoài ra còn có rác thải khác trộn lẫn với đất trong đó có những loại hầu như không bị phân hủy, chẳng hạn túi nilông.

Hiện nay, túi nilông hầu như đã thay hầu hết các bao bì bằng giấy, bằng lá, bằng tre nứa* ... và bị vứt bừa bãi khắp nơi, làm xấu

---

* Năm 1997 ở nước ta, hơn 40.000 tấn túi nilông có nguồn gốc polietilen đã được ném ra khắp nơi (con số còn xa sự thực).

http://sachxua.thuvienso.info

cảnh quan. Túi nilông lẫn vào đất làm nước không thể chảy qua, làm suy kiệt độ mùn của đất, cản trở quá trình sinh trưởng của các loài thực vật. Nhiều vùng đất bị hoang hóa do đất bị "nghẹn" túi nilông !

*

Hóa học là một ngành khoa học (cùng với các ngành khác như sinh học, địa chất v.v...) giúp ta hiểu biết một cách khoa học và sâu sắc những tác nhân gây ô nhiễm, tác động của chúng tới môi trường và những biện pháp nhằm hạn chế những tác động đó.

Hóa học môi trường không phải chỉ là vấn đề lí thuyết mà quan trọng hơn là vấn đề thực hành từ những hành động đơn giản nhất để cải thiện môi trường sống của chúng ta.

Bảo vệ môi trường là trách nhiệm của mọi người, của mọi quốc gia.

BÀI TẬP

1. Hãy nêu những nguồn năng lượng không gây ô nhiễm môi trường.

2. Năng lượng hóa học được cất giữ trong các liên kết hóa học của các chất và được giải phóng ra dưới dạng nhiệt khi đốt cháy.

Tính năng lượng tỏa ra (theo kilojun) khi đốt cháy 30g etan và 110g octan (một thành phần của xăng).

Cho biết :

Năng lượng liên kết	C – H	bằng	413 kJ/mol
	C – C		348 –
	O = O		498 –
	C = O		799 –
	O – H		463 –

http://sachxua.thuvienso.info

3. a) Tính năng lượng tỏa ra khi đốt cháy 32g metanol.

b) Vì sao metanol được coi là nhiên liệu của tương lai ?

4. – Viết công thức một số loại thuốc thông dụng (như thuốc đau mắt, sát trùng, vitamin C, v.v...).

– Viết công thức của nicotin, một trong những chất độc mạnh, có nhiều trong cây thuốc lá ; cafein có nhiều trong hạt cà phê, lá chè (dùng nhiều có hại).

*

5. Sự ô nhiễm môi trường do con người gây ra chủ yếu là do những yếu tố nào ?

6. Tăng dân số nhanh là một trong những nguyên nhân quan trọng góp phần làm ô nhiễm môi trường. Tại sao ?

7. Câu hỏi tương tự đối với vấn đề đô thị hóa quá nhanh.

8. Những nguồn năng lượng sau đây có tác động như thế nào đối với không khí, nước.

– Than đá

– Dầu mỏ

– Khí tự nhiên

– Năng lượng hạt nhân.

9. Các hoạt động sau đây của xã hội công nghiệp tác động đến môi trường như thế nào :

– sinh hoạt

– vận tải

– công nghệ

http://sachxua.thuvienso.info

– khai thác mỏ

– nông nghiệp.

10. – Viết phương trình phản ứng biểu thị các quá trình chủ yếu trong chu trình oxi trong thiên nhiên.

– Tầm quan trọng của chu trình oxi đối với các quá trình sống và biến đổi địa chất.

– Hoạt động của con người có làm thay đổi chu trình oxi không ?

11. – Viết phương trình phản ứng biểu thị sự cân bằng tan giữa khí CO_2 và CO_2 hòa tan ; giữa CO_2 hòa tan và các ion bicacbonat cacbonat và giữa ion cacbonat tan và cacbonat kết tủa.

– Tầm quan trọng của chu trình cacbon đối với đời sống.

– Hoạt động của con người có ảnh hưởng đến chu trình cacbon không ? Nếu có thì nói rõ ảnh hưởng như thế nào ?

12. Câu hỏi tương tự câu (10) đối với chu trình nitơ trong thiên nhiên.

13. Khí CO và CO_2 có phải là những chất độc không ? có phải là những chất gây ô nhiễm môi trường không ? Tại sao ?

14. a) Người ta nói rằng : tầng ozon là lá chắn ngăn cản các tia cực tím có hại cho sức khỏe con người.

Vậy nó làm thế nào để "chắn" các tia đó ?

b) Ozon có lợi hay có hại đối với đời sống ?

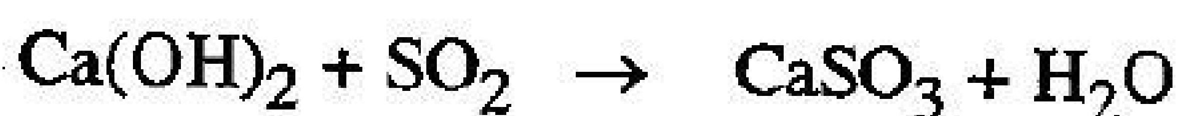
15. Trong quá trình sản xuất H_2SO_4 bằng phương pháp tiếp xúc, giai đoạn đầu là đốt lưu huỳnh thành khí SO_2. Luật bảo vệ môi trường quy định không được quá 0,03% SO_2 thải ra khí quyển.

http://sachxua.thuvienso.info

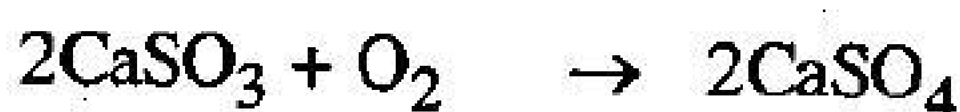
a) Muốn sản xuất 2000 tấn H_2SO_4 nguyên chất mỗi ngày, lượng khí SO_2 được phép thải vào khí quyển là bao nhiêu ?

b) Nước Mĩ mỗi năm sản xuất tới 40 triệu tấn H_2SO_4. Vậy lượng SO_2 được phép xả vào không trung là bao nhiêu ?

c) Một trong những phương pháp ngăn chặn không cho SO_2 bay vào khí quyển là xử lí khí thải bằng nước vôi.



$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$$



$$2CaSO_3 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4$$

Hỏi mỗi ngày phải dùng bao nhiêu tấn vôi sống để thu hồi hết lượng SO_2 thu được ở phần a).

d) Có thể dùng $CaSO_4$ làm gì ?

16. Khoảng 30 – 40% oxit nitơ trong không khí là do xe ôtô xả ra. Trong động cơ, nitơ và oxi tác dụng với nhau tạo thành các oxit nitơ. Hãy viết các phương trình phản ứng và nói rõ điều kiện phản ứng.

17. Để làm sạch khí thải của ôtô, một bộ phận chứa xúc tác platin được lắp vào hệ thống thải khí. Khi đó, hầu hết các khí độc hại sẽ được biến thành CO_2, N_2, O_2 và hơi nước.

Viết phương trình phản ứng biểu diễn sự biến đổi đó.

18. Nêu sự khác nhau về chất lượng không khí khi đi từ một thành phố lớn đến vùng nông thôn.

19. – Những chất tan nào (phân tử, ion) trong nước tự nhiên tạo nên môi trường kiềm. Viết phương trình phản ứng.

– Câu hỏi tương tự đối với môi trường axit.

http://sachxua.thuvienso.info

20. Bình thường bầu khí quyển của chúng ta chứa khoảng 0,003atm CO_2 và khi nằm cân bằng với CO_2 tan trong nước thì nồng độ H_2CO_3 trong nước là 10^{-5}M.

Tính pH của nước biết rằng



$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-(aq)$$

$$K_a = 4,2 \times 10^{-7}$$

21. Nước ở các đại dương – mặc dầu đã bão hòa khí CO_2 – vẫn có pH khoảng 8,2 ± 0,2. Sở dĩ như vậy vì ở đây còn có thêm quá trình thủy phân của các ion cacbonat (vì trong biển có một lượng khổng lồ canxi cacbonat là xác các sinh vật biển).

Hãy viết các quá trình xảy ra đó.

22. Mưa axit gặm nhấm các công trình kiến trúc, các công trình nghệ thuật bằng đá, bằng kim loại. Nó còn làm tăng nhanh quá trình ăn mòn kim loại.

– Nêu một số ví dụ làm dẫn chứng.

– Viết phương trình phản ứng biểu diễn các quá trình đó.

23. – Tại sao trong thành phần của một số chất tẩy rửa lại có gốc photphat ?

– Tác hại của gốc này đến môi trường như thế nào ?

– Có nhất thiết phải có gốc photphat trong chất tẩy rửa không ? Tại sao ?

24. Trong nước, amoniac được các vi khuẩn oxi hóa thành nitrat và quá trình đó làm giảm oxi hòa tan trong nước.

Viết phương trình phản ứng biểu diễn quá trình đó.

http://sachxua.thuvienso.info

25. Đứng về mặt hóa học mà xét thì nạn phá rừng ảnh hưởng đến môi trường như thế nào ?

26. Nêu một số chất không bị phân hủy trong đất, trong nước và tác hại của chúng.

27. Một trong những nguyên nhân ngộ độc chì là dùng nước dẫn qua ống chì.

Tại sao ở một số nơi, người ta vẫn dùng ống chì dẫn nước ?

28. Một số người cho rằng : ở những nước công nghiệp phát triển, vấn đề ô nhiễm môi trường mới được đặt ra một cách cấp bách, còn ở ta thì chưa cần.

Ý kiến trên có đúng không ? Nêu dẫn chứng.

http://sachxua.thuvienso.info

PHẦN THỰC HÀNH

Bài thực hành 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ KIM LOẠI

Thí nghiệm 1. Tác dụng của kim loại với axit.

– *Hóa chất và dụng cụ :*

Dung dịch axit clohiđric khoảng 4 mol/l. Dung dịch đồng sunfat. Các kim loại : sắt, magie, nhôm, đồng, kẽm. Ống nghiệm.

– *Tiến hành thí nghiệm*

a) Lấy 4 ống nghiệm, mỗi ống đựng khoảng 1 – 2 ml dung dịch axit clohiđric. Sau đó cho vào mỗi ống một mảnh kim loại : magie, sắt, nhôm, đồng.

Quan sát hiện tượng xảy ra. Giải thích và viết phương trình phản ứng.

b) Bỏ một hạt kẽm loại tinh khiết vào ống nghiệm đựng khoảng 1 – 2 ml dung dịch axit clohiđric. Quan sát hiện tượng xảy ra.

Thêm vài giọt dung dịch đồng sunfat vào ống nghiệm nói trên. Quan sát hiện tượng xảy ra. Giải thích và viết phương trình phản ứng.

http://sachxua.thuvienso.info

Thí nghiệm 2. Phản ứng giữa một cation kim loại và một kim loại

– Hóa chất và dụng cụ

Dung dịch đồng sunfat khoảng 10^{-2} mol/l, dung dịch xút đặc, bột kẽm mịn, phễu lọc, giấy lọc, giá đỡ, cốc thủy tinh, đũa thủy tinh.

– Tiến hành thí nghiệm

Rót dung dịch đồng sunfat vào một cốc thủy tinh, thêm vào một thìa nhỏ bột kẽm mịn rồi dùng đũa thủy tinh quấy đều cho đến khi dung dịch mất màu. Lọc dung dịch.

Nhận biết sự có mặt của ion Zn^{2+} bằng cách thêm vào vài giọt xút đặc ; kẽm hiđroxit ($Zn(OH)_2$) màu trắng sẽ kết tủa. Tiếp tục cho xút vào cho tới dư, kẽm hiđroxit sẽ bị hòa tan (do tạo ra $Zn(OH)_4^{2-}$).

Viết các phương trình phản ứng.

Thí nghiệm 3. Dãy hoạt động hóa học của kim loại.

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch bạc nitrat, đồng sunfat, sắt (II) sunfat, kẽm sunfat có nồng độ từ 50 – 100 g/l. (Riêng đối với bạc nitrat, vì giá đắt nên nồng độ có thể thấp hơn). Các mảnh kim loại (hoặc dây) : bạc, đồng, sắt, kẽm, nhôm. Cốc thủy tinh, ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

Chuẩn bị các mảnh kim loại (hoặc dây) nói trên, lấy giấy ráp đánh sạch bề mặt.

Lấy 5 ống nghiệm, mỗi ống đựng 2 ml dung dịch bạc nitrat, rồi cho vào mỗi ống một mảnh kim loại đã chuẩn bị ở trên.

Sau 5 phút, quan sát hiện tượng xảy ra, giải thích và viết phương trình phản ứng.

Lần lượt làm thí nghiệm tương tự với các dung dịch đồng sunfat, sắt sunfat, kẽm sunfat.

http://sachxua.thuvienso.info

Từ kết quả thí nghiệm, hãy sắp xếp các kim loại nghiên cứu theo chiều tính khử giảm dần.

Thí nghiệm 4. Pin điện hóa

– *Hóa chất và dụng cụ*

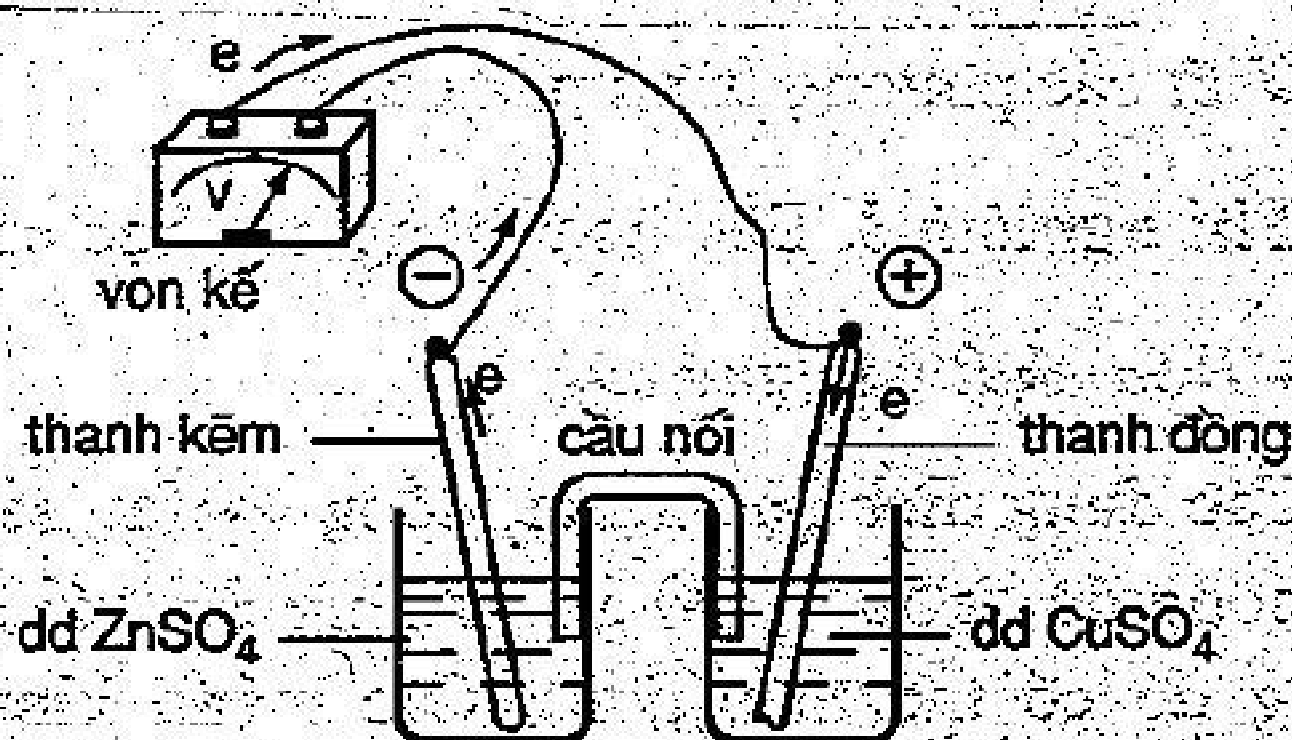
Một thanh đồng ; một thanh kẽm ; dung dịch đồng sunfat 1 mol/l ; dung dịch kẽm sunfat 1 mol/l ; dung dịch kali nitrat rất đậm đặc ; giấy lọc ; von kế ; dây điện.

– *Tiến hành thí nghiệm*

Nhúng thanh đồng vào cốc đựng dung dịch đồng sunfat.

Nhúng thanh kẽm vào cốc đựng dung dịch kẽm sunfat.

Hai dung dịch được tiếp xúc với nhau bởi một cầu nối. (Để đơn giản, cầu nối đó có thể là một dải giấy lọc tẩm dung dịch kali nitrat rất đậm đặc).



Hình 1. Pin Đanien.
Sự lưu thông của dòng electron trong các dây dẫy kim loại

Nối thanh đồng (cực dương) và thanh kẽm (cực âm) vào hai cực của một vôn kế.

Quan sát hiện tượng. Giải thích.

Thí nghiệm 5. Người ta cho những thanh kim loại sau : Al, Zn, Fe, Pb, Cu, Ag và các dung dịch sau có nồng độ 1 mol/l : $AlCl_3$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $AgNO_3$.

http://sachxua.thuvienso.info

1) Có thể thực hiện được những pin điện hóa nào ?

2) Đối với mỗi pin thực hiện được, xác định cực của pin.

Ghi chú. Tùy theo điều kiện phòng thí nghiệm, có thể chọn thực hiện một số pin thích hợp. Cách tiến hành tương tự như thí nghiệm 4.

Thí nghiệm 6. Điện phân (Mạ điện)

– *Hóa chất và dụng cụ*

Dung dịch đồng (II) sunfat có nồng độ khoảng 150g/l ; một thanh đồng ; một chìa khóa hay một vật khác bằng kim loại ; cốc thủy tinh ; pin 4,5 von ; cặp cá sấu ; kẹp nhỏ.

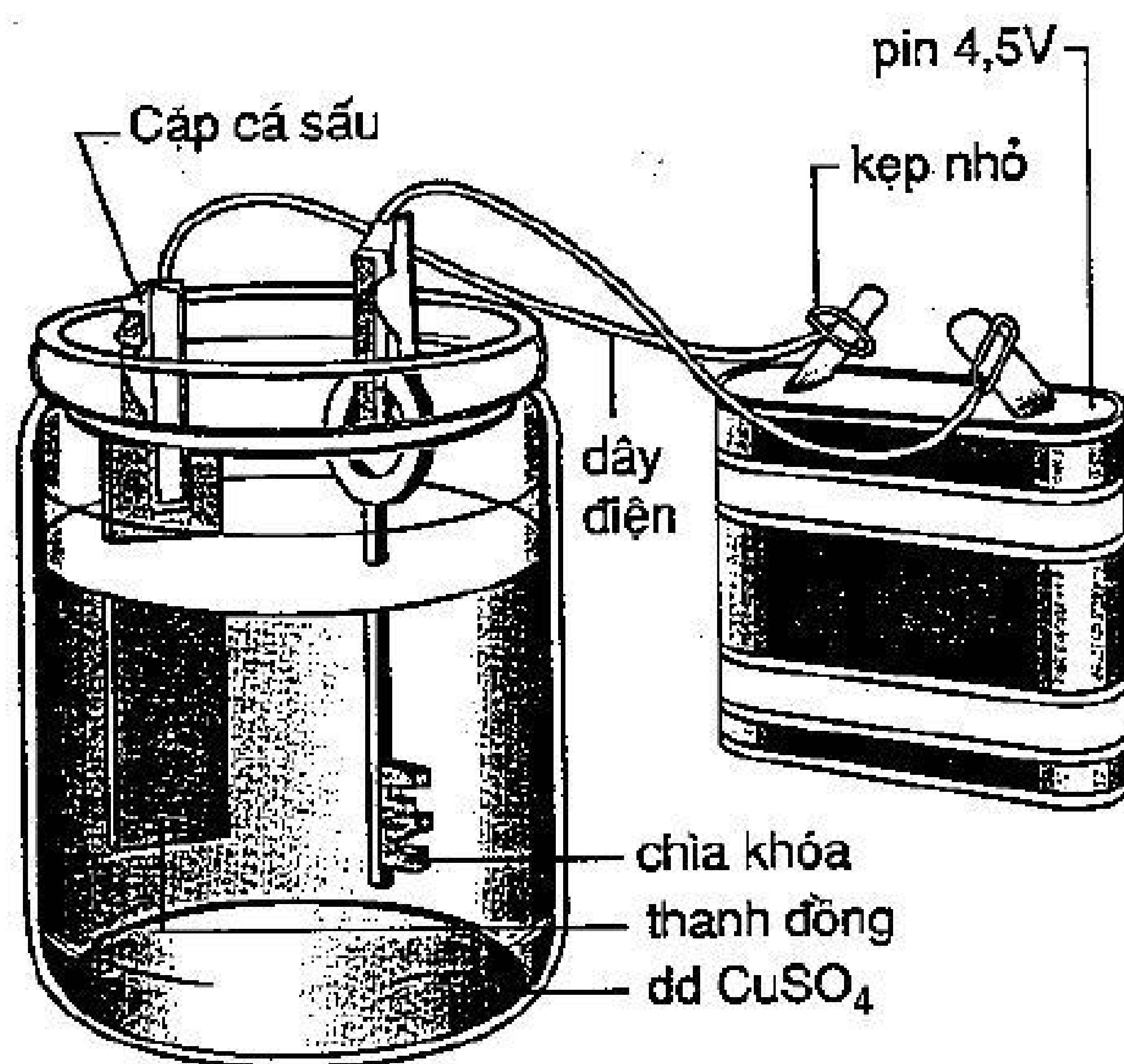
– *Tiến hành thí nghiệm*

Dùng cốc thủy tinh đựng gần đầy dung dịch đồng sunfat (khoảng 4/5 cốc). Lắp dụng cụ như hình vẽ.

Nối chìa khóa với cực âm của pin, nối thanh đồng với cực dương.

Sau vài ba phút, dừng thí nghiệm.

Quan sát các hiện tượng xảy ra trên chìa khóa và trên thanh đồng. Giải thích. Viết phương trình phản ứng.



Hình 2. Điện phân (Mạ đồng)

http://sachxua.thuvienso.info

Bài thực hành 2

KIM LOẠI KIỀM, KIỀM THỔ, NHÔM

Thí nghiệm 1. Tác dụng của kim loại kiềm với không khí.

– *Hóa chất và dụng cụ*

Một mẩu natri hoặc kali ; cặp sắt (cặp gắp) ; dao con ; tấm kính.

– *Tiến hành thí nghiệm*

Dùng cặp sắt gắp natri (hoặc kali) đựng trong lọ dầu hỏa đặt lên tấm kính, dùng dao khô cắt một mẩu bằng nửa hạt ngô.

Quan sát mặt cắt ngay sau khi cắt và sau một thời gian (vài ba phút).

Những hợp chất nào được tạo thành trên mặt cắt. Viết phương trình phản ứng.

(Lưu ý : trong không khí có oxi, hơi nước, khí cacbon đioxit...).

Thí nghiệm 2. Tác dụng của kim loại kiềm với nước

– *Hóa chất và dụng cụ*

Kim loại natri hoặc kali, dung dịch phenolphtalein, cốc thủy tinh, phễu thủy tinh.

– *Tiến hành thí nghiệm*

Gắp mẩu natri (hoặc kali) bằng hạt đậu cho vào cốc thủy tinh có chứa nước đến 2/3 thể tích. Lấy phễu thủy tinh (có đường kính lớn hơn đường kính của cốc) úp ngược lên miệng cốc. Để một lúc rồi đốt khí bay ra ở cuống phễu.

Quan sát các hiện tượng xảy ra.

Khi phản ứng kết thúc, nhỏ vài giọt dung dịch phenolphtalein vào cốc. Quan sát hiện tượng. Viết phương trình phản ứng.

http://sachxua.thuvienso.info

Chú ý. Vì phản ứng của kim loại kiềm với nước xảy ra khá mãnh liệt nên phải hết sức cẩn thận khi làm thí nghiệm.

Thí nghiệm 3. Màu ngọn lửa của các ion kim loại kiềm.

– *Hóa chất và dụng cụ*

Các dung dịch LiCl, NaCl, KCl ; đũa platin ; đèn cồn ; dung dịch axit clohiđric.

– *Tiến hành thí nghiệm*

Lấy đũa thủy tinh hơ nóng một đầu trên ngọn lửa đèn cồn đến khi mềm. Lấy một đoạn dây platin (~ 3cm) (hoặc hợp kim Fe - Ni - Cr) dùng kìm cặp một đầu dây cắm vào đầu đũa thủy tinh đã được nung mềm.

Để rửa đũa platin, người ta nhúng phần dây platin vào dung dịch axit clohiđric đặc sau đó đốt trên ngọn lửa đèn cồn. Lặp lại động tác đó vài ba lần cho tới khi ngọn lửa trở thành không màu.

Nhúng đũa platin vào dung dịch liti clorua bão hòa, sau đó đốt trên ngọn lửa đèn cồn. Quan sát màu ngọn lửa.

Sau khi thí nghiệm xong, cần rửa sạch đũa platin theo cách trên. Lần lượt làm thí nghiệm với các dung dịch bão hòa natri clorua, kali clorua. So sánh ngọn lửa của các kim loại kiềm.

(Ngọn lửa liti có màu đỏ tía, ngọn lửa natri màu vàng, ngọn lửa kali màu tím).

Bằng cách thử màu ngọn lửa như trên, người ta có thể nhận biết những dung dịch có chứa ion kim loại kiềm.

Thí nghiệm 4. Điều chế canxi hiđroxit, $Ca(OH)_2$.

Tác dụng của canxi hiđroxit với khí cacbon đioxit.

http://sachxua.thuvienso.info

– Hóa chất và dụng cụ

Vôi cục (canxi oxit) ; nước cất ; cốc thủy tinh ; đũa thủy tinh ; dung dịch phenolphtalein ; ống nghiệm ; bình kíp điều chế cacbon đioxit ; phễu lọc ; giấy lọc.

– Tiến hành thí nghiệm

a) *Điều chế canxi hiđroxit* (nước vôi)

Cho canxi oxit vào trong cốc, thêm nước vào. Sau khi cục vôi sống đã phân rã hết, tiếp tục thêm nước. Dùng đũa thủy tinh trộn đều. Để yên một thời gian, lọc gạn phần chất lỏng trong suốt, ta thu được canxi hiđroxit (tức vôi). Đổ vào lọ đậy kín.

Lấy 1 ml nước vôi cho vào ống nghiệm. Thêm 1 – 2 giọt dung dịch phenolphtalein. Kết luận về tính bazơ của nước vôi.

b) *Tác dụng của canxi hiđroxit với khí cacbon đioxit*

Lấy khoảng 4 – 5 ml nước vôi (vừa điều chế ở trên) cho vào ống nghiệm. Cho luồng khí cacbon đioxit từ từ lội qua dung dịch cho đến khi có kết tủa. Tiếp tục cho khí cacbon đioxit đi qua dung dịch cho đến khi kết tủa tan hoàn toàn.

Viết phương trình phản ứng tạo thành kết tủa và phương trình phản ứng hòa tan kết tủa.

Lọc, thu được dung dịch canxi hiđrocacbonat trong suốt, giữ lại dùng cho thí nghiệm sau.

Thí nghiệm 5. Cách nhận ra nước cứng. Làm mềm nước cứng.

– Hóa chất và dụng cụ

Dung dịch canxi hiđrocacbonat (điều chế trong phòng thí nghiệm trên), dung dịch canxi sunfat ; dung dịch natri cacbonat ; nước vôi ; ống nghiệm ; đèn cồn.

http://sachxua.thuvienso.info

– *Tiến hành thí nghiệm*

Lấy 6 ống nghiệm (đánh số).

Cho vào ống 1 nước mưa (hoặc nước cất).

Cho vào ống 2, 3 và 4 mỗi ống 1 ml dung dịch canxi hiđrocacbonat.

Cho vào ống 5 và 6 mỗi ống 1 ml dung dịch canxi sunfat loãng.

– Đun nóng ống nghiệm 1, 2, 5. Quan sát các hiện tượng xảy ra. Kết luận ống nào đựng nước cứng tạm thời.

Thêm vào hai ống kia mỗi ống 1 ml dung dịch natri cacbonat. Kết luận ống nào đựng nước mềm, ống nào đựng nước cứng vĩnh cửu.

– Thêm vào ống 3 và 6 mỗi ống 1 ml nước vôi.

Nhận xét hiện tượng xảy ra.

– Thêm vào ống 4 một ml dung dịch natri cacbonat.

Nhận xét hiện tượng xảy ra.

- Viết phương trình phản ứng xảy ra trong mỗi trường hợp nêu trên.
- Nêu nguyên tắc chung làm mềm nước.

Thí nghiệm 6. Tác dụng của nước mềm và nước cứng với dung dịch xà phòng.

– *Hóa chất và dụng cụ*

Dung dịch xà phòng ; nước cứng ; nước cất ; ống nghiệm có nút.

– *Tiến hành thí nghiệm*

+ Điều chế dung dịch xà phòng : Dùng dao sắc thái xà phòng thành từng lát mỏng (xoắn vỏ bào), cho tan vào nước cất. Dùng ống thủy tinh thổi không khí qua dung dịch, tạo ra bong bóng tốt là được.

+ Điều chế nước cứng : Hòa tan canxi hiđroxit đến bão hòa, lọc lấy dung dịch. Lấy 10ml dung dịch đó pha loãng bằng nước cất

http://sachxua.thuvienso.info

thành 100ml, thêm vào khoảng 0,1 gam magie sunfat tinh thể. Trộn đều.

+ Lấy hai ống nghiệm, ống 1 chứa khoảng 1/3 thể tích nước cất ; ống 2 chứa 1/3 thể tích nước cứng.

Thêm vào mỗi ống một ít dung dịch xà phòng. Dùng nút bịt chặt miệng ống và xóc mạnh. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

Thí nghiệm 7. Tác dụng của nhôm với oxi của không khí.

– Hóa chất và dụng cụ

Một mảnh nhôm (hoặc dây nhôm) ; giấy ráp ; dung dịch nước thủy ngân (II) clorua (chú ý : chất độc !).

– Tiến hành thí nghiệm

Dùng giấy ráp đánh sạch bề mặt mảnh nhôm (hoặc dây nhôm). Rỏ một giọt dung dịch thủy ngân (II) clorua lên bề mặt nhôm. Sau 1 – 2 phút, lau khô và đặt mảnh nhôm trong không khí.

Sau 2 – 3 phút, quan sát hiện tượng xảy ra.

Chất nào được tạo thành ? Viết phương trình phản ứng.

Thí nghiệm 8. Tác dụng của nhôm với axit, với dung dịch kiềm.

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : axit clohiđric 1M, axit sunfuric 1M, axit nitric 1M, natri hiđroxit 2N ; ống nghiệm ; nhôm hạt.

– Tiến hành thí nghiệm

a) Tác dụng của nhôm với axit

Cho vào ba ống nghiệm lần lượt mỗi ống 1 – 2 ml dung dịch axit clohiđric loãng, axit sunfuric loãng, axit nitric loãng. Thêm vào

http://sachxua.thuvienso.info

mỗi ống một vài hạt nhôm. Quan sát hiện tượng. Viết phương trình phản ứng.

b) Tác dụng của nhôm với dung dịch kiềm.

Cho vài hạt nhôm vào ống nghiệm đựng 2 – 3 ml dung dịch natri hiđroxit.

Quan sát hiện tượng. Giải thích nguyên nhân gây ra phản ứng và viết phương trình phản ứng.

Thí nghiệm 9. Điều chế và tính chất của nhôm hiđroxit.

– *Hóa chất và dụng cụ*

Các dung dịch : muối nhôm (nhôm sunfat hay nhôm clorua), axit clohiđric, natri hiđroxit, ống nghiệm.

– *Tiến hành thí nghiệm*

a) *Điều chế nhôm hiđroxit*

Rót 2 – 3 ml dung dịch muối nhôm vào ống nghiệm. Nhỏ từ từ dung dịch natri hiđroxit loãng vào ống nghiệm.

Quan sát hiện tượng xảy ra, viết phương trình phản ứng.

b) *Tính chất của nhôm hiđroxit*

Chia kết tủa thu được từ thí nghiệm trên làm hai phần vào hai ống nghiệm.

Thêm vào ống nghiệm 1 vài giọt axit clohiđric.

Thêm vào ống nghiệm 2 vài giọt dung dịch natri hiđroxit đặc. Quan sát hiện tượng xảy ra.

Viết phương trình phản ứng và giải thích.

http://sachxua.thuvienso.info

Bài thực hành 3

SẮT, CROM, ĐỒNG

Thí nghiệm 1. Tính khử của muối sắt (II)

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : Muối Mo (sunfat kép ứng với công thức $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4.6H_2O$), kali pemanganat, axit sunfuric loãng ; ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

Lấy ống nghiệm đựng 1 – 2 ml dung dịch kali pemanganat, thêm vài giọt dung dịch axit sunfuric rồi sau đó thêm từ từ từng giọt dung dịch muối Mo.

Nhận xét sự thay đổi màu của dung dịch. Viết phương trình phản ứng và giải thích.

Thí nghiệm 2. Điều chế và tính chất của sắt (II) hiđroxit.

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : Muối Mo, natri hiđroxit, axit clohiđric ; ống nghiệm ; mặt kính đồng hồ.

– Tiến hành thí nghiệm

a) Lấy một ống nghiệm đựng 1 – 2 ml dung dịch muối Mo, cho thêm từng giọt dung dịch natri hiđroxit.

Nhận xét màu của kết tủa. Viết phương trình phản ứng.

b) Gạn lấy kết tủa đổ lên mặt kính đồng hồ và để yên trong không khí. Theo dõi sự thay đổi màu của kết tủa sau 5 – 10 phút.

http://sachxua.thuvienso.info

Viết phương trình phản ứng. Giải thích nguyên nhân sự thay đổi màu của kết tủa.

Thí nghiệm 3. Tính chất của muối sắt (III)

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : sắt (III) clorua ; kali iotua, kali thioxianat, ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

a) Lấy một ống nghiệm chứa 1 – 2 ml sắt (III) clorua. Thêm vào vài giọt kali iotua.

Nhận xét sự thay đổi màu của dung dịch. Viết phương trình phản ứng và giải thích hiện tượng xảy ra.

b) Lấy vào một ống nghiệm 1 – 2 ml dung dịch sắt (III) clorua. Thêm vào vài giọt dung dịch kali thioxianat.

Theo dõi sự thay đổi màu của dung dịch.Viết phương trình phản ứng. Cho biết ứng dụng của phản ứng trên.

Thí nghiệm 4. Điều chế và tính chất của sắt (III) hiđroxit

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : sắt (III) clorua, natri hiđroxit, axit clohiđric ; đèn cồn, ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

a) Lấy hai ống nghiệm, cho vào mỗi ống 1 – 2 ml dung dịch sắt (III) clorua. Dung dịch có màu gì ? Thêm vào mỗi ống nghiệm vài ba giọt dung dịch natri hiđroxit. Nhận xét màu của kết tủa.

b) Cho thêm từng giọt dung dịch axit clohiđric vào ống 1. Nhận xét hiện tượng xảy ra. Viết phương trình phản ứng.

http://sachxua.thuvienso.info

c) Cho thêm từng giọt dung dịch natri hiđroxit đặc vào ống nghiệm 2 rồi đun nhẹ.

Nhận xét, viết phương trình phản ứng và giải thích các hiện tượng xảy ra.

Thí nghiệm 5. Điều chế và tính chất của crom (III) hiđroxit

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : muối crom (III) sunfat, natri hiđroxit, axit clohiđric ; ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

Lấy 2 – 3 ml dung dịch crom (III) sunfat vào một ống nghiệm rồi thêm từ từ từng giọt dung dịch natri hiđroxit cho đến khi tạo ra kết tủa.

Chia kết tủa vào hai ống nghiệm.

– Thêm vào ống 1 từng giọt dung dịch natri hiđroxit đặc. Theo dõi hiện tượng và màu sắc của dung dịch sau phản ứng.

– Thêm vào ống 2 từng giọt dung dịch axit clohiđric. Theo dõi hiện tượng và màu sắc của dung dịch sau phản ứng.

Viết các phương trình phản ứng và kết luận về tính axit – bazơ của crom (III) hiđroxit.

Thí nghiệm 6. Tính chất oxi hóa của dung dịch kali đicromat

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : kali đicromat, kali iotua, axit sunfuric loãng, ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

Lấy một ống nghiệm, cho vào 1 – 2 ml dung dịch kali đicromat rồi thêm vào vài giọt axit sunfuric loãng. Sau đó cho từ từ từng giọt dung dịch kali iotua.

http://sachxua.thuvienso.info

Nhận xét hiện tượng. Viết phương trình phản ứng.

Ghi chú: Ngoài dung dịch kali iotua nêu trên, có thể làm thêm thí nghiệm với dung dịch hiđro sunfua.

Thí nghiệm 7. Sự chuyển dịch cân bằng trong dung dịch kali đicromat.

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : kali cromat, kali đicromat, axit sunfuric, natri hiđroxit, ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

Lấy bốn ống nghiệm (đánh số).

• Ống 1 và 2 : cho vào mỗi ống 3 ml dung dịch kali cromat.

• Ống 3 và 4 : cho vào mỗi ống 3 ml dung dịch kali đicromat.

Ống 1 và 3 để so sánh.

• Ống 2 : Cho thêm vài giọt dung dịch axit sunfuric. So sánh với màu của dung dịch trong ống 1 và 3.

• Ống 4 : Cho thêm vào vài giọt dung dịch natri hiđroxit. So sánh với màu của dung dịch trong ống 1 và 3. Giải thích hiện tượng.

(Lưu ý : ion cromat CrO_4^{2-} có màu vàng ; ion đicromat $Cr_2O_7^{2-}$ có màu da cam).

Thí nghiệm 8. Tác dụng của đồng với các axit

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : axit clohiđric (đặc và loãng), axit sunfuric (đặc và loãng), axit nitric (đặc và loãng) ; ống nghiệm ; đèn cồn ; cặp gỗ ; mảnh đồng.

http://sachxua.thuvienso.info

– Tiến hành thí nghiệm

Lấy 6 ống nghiệm (đánh số) lần lượt đựng các dung dịch axit trên. Cho vào mỗi ống vài mảnh đồng.

Theo dõi hiện tượng.

Đun nóng các ống nghiệm. Theo dõi hiện tượng.

Giải thích các hiện tượng và viết phương trình của các phản ứng xảy ra.

Thí nghiệm 9. Điều chế và tính chất của đồng (II) hiđroxit.

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : đồng sunfat 10%, natri hiđroxit 2% và 30%, axit clohiđric 1M ; cốc thủy tinh ; phễu lọc ; giấy lọc ; ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

a) Cho vào cốc thủy tinh khoảng 3 ml dung dịch đồng sunfat. Thêm từ từ từng giọt dung dịch natri hiđroxit 2% cho đến khi kết tủa hoàn toàn.

Lọc tách kết tủa, rửa kết tủa bằng nước cất.

b) Chia kết tủa làm hai phần cho vào hai ống nghiệm.

Ống 1 : Thêm từng giọt dung dịch axit clohiđric. Nhận xét hiện tượng.

Ống 2 : Thêm từng giọt dung dịch natri hiđroxit cho đến khi kết tủa tan. Nhận xét màu của dung dịch.

Viết phương trình phản ứng. Kết luận về tính chất của đồng hiđroxit.

Thí nghiệm 10. Điều chế phức chất tetraamino đồng sunfat $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

http://sachxua.thuvienso.info

– Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch : đồng sunfat 10%, amoni hiđroxit 25% ; ống nghiệm.

– Tiến hành thí nghiệm

Cho vào ống nghiệm khoảng 5 ml dung dịch đồng sunfat. Thêm từ từ từng giọt dung dịch amoni hiđroxit cho đến khi tạo ra muối bazơ $(CuOH)_2SO_4$ ở dạng huyền phù màu xanh da trời.

Tiếp tục cho thêm từng giọt amoni hiđroxit cho đến khi huyền phù tan thành dung dịch màu xanh có chứa ion phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Quan sát các hiện tượng xảy ra.

http://sachxua.thuvienso.info

BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC (theo IUPAC)*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	n
1 H																	2 He	1
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	7
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		6
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		7

*IUPAC : tên viết tắt của cụm từ "International Union of Pure and Applied Chemistry" dịch là : "Liên đoàn Hóa học lí thuyết và ứng dụng quốc tế".

http://sachxua.thuvienso.info

TÊN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC TỪ 104 – 118

(Theo IUPAC)

Trong một thời gian dài đã có cuộc tranh chấp giữa các trung tâm khoa học của các nước* giành bằng phát minh và quyền đặt tên cho các nguyên tố mới từ 104 trở đi.

Vào tháng 8/1997, tại Genève (Thụy Sĩ), trong một hội nghị gồm các thành viên của 40 nước tham gia, IUPAC đã ra quyết định sau và được đại đa số cộng đồng thế giới chấp nhận.

Nguyên tố 104 được đặt tên là Rutherfordium kí hiệu là Rf.

– Nguyên tố này mang tên nhà bác học Rutherford, người đã phát hiện ra hạt nhân nguyên tử.

– Nguyên tố này không còn mang tên Kursatovium (Ku) mà trước đây Liên Xô (cũ), các nước Scandinave... vẫn dùng để tôn vinh nhà bác học Kusatôp, cha đẻ ra nền nguyên tử học Xô Viết.

Nguyên tố 105 : Dubnium (Db)

– Nguyên tố này mang tên địa danh Dubna (Nga) nơi đặt phòng thí nghiệm Dubna.

– Nguyên tố này không còn mang tên Nibsbohrium (Ns) mà trước đây có nước vẫn dùng.

Nguyên tố 106 : Seaborgium (Sg)

Nguyên tố này mang tên nhà bác học Gleen Seaborg, người lãnh đạo tài ba phòng thí nghiệm Berkeley (Mĩ), nơi đã tổng

---

* Chủ yếu là Hội Hóa học Mĩ, phòng thí nghiệm Dubna (Liên Xô cũ) và trung tâm GSC ở Darmstadt (Đức).

http://sachxua.thuvienso.info

hợp được hàng loạt nguyên tố siêu urani. Đây là trường hợp chưa từng có đối với một nhà khoa học khi còn sống.

Nguyên tố 107 : Bohrium (Bh)

Nguyên tố 107 mang tên nhà bác học Đan Mạch Nils Bohr, người có công đặt nền móng cho lí thuyết cấu tạo nguyên tử.

Nguyên tố 108 : Hassium (Hs)

Nguyên tố mang tên địa danh Hass (Đức), nơi có trung tâm nghiên cứu các nguyên tố siêu nặng.

Nguyên tố 109 : Meitnerium (Mt)

Nguyên tố mang tên nhà bác học Đức Lise Meitner, người cộng tác với Otto Hahn trong công trình phản ứng phân chia hạt nhân.

Nguyên tố 110 – 118

Từ nguyên tố 110 – 118 tạm thời được đặt tên theo hệ thống các con số (nil là 0, un là 1, bi là 2, tri là 3, quad là 4...) thêm tiếp vĩ ngữ ium. Như vậy :

Nguyên tố 110 được mang tên là *Ununnilium*, kí hiệu là *Uun*

Nguyên tố 111 – *Unununium* – *Uuu*

Nguyên tố 112 – *Ununbiium* – *Uub*

Nguyên tố 113 – *Ununtriium* – *Uut*

Nguyên tố 114 – *Ununquadium* – *Uuq*

Nguyên tố 115 – *Ununpentium* – *Uup*

Nguyên tố 116 – *Ununhexium* – *Uuh*

Nguyên tố 117 – *Ununseptium* – *Uus*

và *nguyên tố 118* – *Ununoctium* – *Uuo*.

http://sachxua.thuvienso.info

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
Chương 14. ĐẠI CƯƠNG VỀ KIM LOẠI	
§1. Cấu tạo và liên kết trong tinh thể kim loại	5
I. Cấu tạo nguyên tử và vị trí của các kim loại trong bảng tuần hoàn	–
II. Cấu tạo tinh thể của các kim loại	7
III. Liên kết trong tinh thể kim loại	15
§2. Tính chất vật lí của kim loại	19
I. Ánh kim	–
II. Tính dẻo	–
III. Tính dẫn điện	20
IV. Tính dẫn nhiệt	21
V. Tỉ khối	22
VI. Nhiệt độ nóng chảy	23
VII. Tính cứng	–
§3. Tính chất hóa học của kim loại	24
I. Tác dụng với phi kim	–
II. Tác dụng với nước	27
III. Tác dụng với dung dịch axit	28
IV. Tác dụng với dung dịch muối	–

http://sachxua.thuvienso.info

§4. Dãy hoạt động hóa học của các kim loại (dãy thế điện cực). Cách sử dụng 29

I. Sử dụng thế điện cực để sắp xếp dãy hoạt động của các kim loại –

II. Sử dụng thế điện cực để dự đoán xem một phản ứng oxi hóa - khử cho trước có khả năng xảy ra hay không 33

III. Sử dụng thế điện cực để tính hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử 37

IV. Ảnh hưởng của nồng độ đến thế điện cực. Phương trình Nec (Nersnt) 40

V. Pin - Acquy 45

§5. Hợp kim 50

I. Cấu tạo tinh thể của hợp kim 51

II. Liên kết trong tinh thể hợp kim 52

III. Tính chất của hợp kim. Ứng dụng 53

§6. Ăn mòn kim loại và chống ăn mòn 55

I. Các dạng ăn mòn kim loại –

II. Chống ăn mòn kim loại 59

§7. Điều chế kim loại 61

I. Xử lí quặng –

II. Các phương pháp điều chế kim loại 64

BÀI TẬP 72

§1. Cấu tạo và liên kết trong tinh thể kim loại –

§2. Tính chất vật lí của kim loại 75

§3. Tính chất hóa học của kim loại 76

§4. Dãy hoạt động hóa học của các kim loại (dãy thế điện cực). Cách sử dụng 77

§5. Hợp kim 81

§6. Ăn mòn kim loại. Chống ăn mòn 83

§7. Các phương pháp điều chế kim loại 85

http://sachxua.thuvienso.info

Chương 15. CÁC KIM LOẠI KIỀM, KIỀM THỔ, NHÔM, THIẾC, CHÌ

§1. Các nguyên tố nhóm IA (kim loại kiềm)	88
I. Cấu hình electron và vị trí của các kim loại kiềm trong bảng tuần hoàn	–
II. Tính chất vật lí	91
III. Tính chất hóa học	92
IV. Trạng thái thiên nhiên. Điều chế. Ứng dụng	98
V. Một số hợp chất quan trọng của kim loại kiềm.	101
BÀI TẬP	111
§2. Các nguyên tố nhóm IIA (kim loại kiềm thổ)	116
I. Cấu hình electron và vị trí các kim loại kiềm thổ trong bảng tuần hoàn	–
II. Tính chất vật lí	118
III. Tính chất hóa học	–
IV. Trạng thái thiên nhiên. Điều chế. Ứng dụng	121
V. Một số hợp chất quan trọng của các kim loại kiềm thổ	125
VI. Nước cứng và cách làm mềm nước	128
BÀI TẬP	131
§3. Nhôm	135
I. Đặc điểm các nguyên tố nhóm IIIA	136
II. Tính chất vật lí	137
III. Tính chất hóa học	138
IV. Sản xuất nhôm.	146
BÀI TẬP	149

Chương 16. CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

§1. Tính chất chung của các nguyên tố chuyển tiếp	152
I. Cấu hình electron và vị trí của các nguyên tố chuyển tiếp (NTCT) trong bảng tuần hoàn	–

http://sachxua.thuvienso.info

II. Sự biến đổi tính chất hóa học của các NTCT trong bảng tuần hoàn 155
III. Những tính chất đặc trưng của các NTCT 160
§2. Điều chế các kim loại chuyển tiếp 173
I. Làm giàu quặng –
II. Khử quặng –
§3. Giới thiệu một số kim loại chuyển tiếp quan trọng và ứng dụng 175
I. Titan –
II. Vanađi 176
III. Mangan 177
IV. Coban 178
§4. Sắt 180
I. Tính chất vật lí –
II. Tính chất hóa học 181
III. Sắt trong thiên nhiên. Điều chế sắt 187
IV. Luyện gang trong lò cao 188
V. Luyện thép 192
VI. Hợp kim của sắt. Tính chất. Ứng dụng 197
§5. Crom 198
I. Tính chất vật lí 199
II. Tính chất hóa học –
III. Trạng thái thiên nhiên. Điều chế. Ứng dụng 206
§6. Đồng 207
I. Tính chất vật lí 208
II. Tính chất hóa học –
III. Trạng thái thiên nhiên. Điều chế. Ứng dụng 211
BÀI TẬP 215
§1. Những tính chất chung của các nguyên tố chuyển tiếp. Điều chế –

http://sachxua.thuvienso.info

§2. Sắt 219
§3. Crom 220
§4. Đồng 222
Chương 17. HÓA HỌC VÀ NHỮNG VẤN ĐỀ KINH TẾ, XÃ HỘI, MÔI TRƯỜNG
§1. Hóa học đối với nền kinh tế 225
I. Vấn đề năng lượng –
II. Nguyên liệu cho công nghiệp 229
§2. Hóa học và xã hội 231
I. Hóa học và vấn đề ăn, mặc –
II. Hóa học và sức khỏe con người –
§3. Hóa học và môi trường 232
I. Vấn đề ô nhiễm không khí 233
II. Vấn đề ô nhiễm nước 246
III. Vấn đề ô nhiễm đất 257
BÀI TẬP 258
Chương 18. THỰC HÀNH
Bài thực hành 1 : Đại cương về kim loại. 261
Bài thực hành 2 : Kim loại kiềm, kiềm thổ, nhôm 268
Bài thực hành 3 : Sắt, crom, đồng 274
Phụ lục 280

http://sachxua.thuvienso.info

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập :

NGUYỄN BÍCH LAN – VŨ THỊ XUYẾN

Biên tập tái bản :

VƯƠNG MINH CHÂU

Biên tập kĩ mĩ thuật :

TẠ THANH TÙNG

Sửa bản in :

NGUYỄN BÍCH LAN

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

TÀI LIỆU GIÁO KHOA CHUYÊN HOÁ HỌC 11 - 12

TẬP HAI

In 4.000 bản (25TK), khổ 14,3 x 20,3 cm. In tại **XÍ NGHIỆP IN NINH BÌNH**

Số in : 30; XB : 1741/284 - 01

In xong và nộp lưu chiểu tháng 7 năm 2002.

http://sachxua.thuvienso.info

TYH06T2





Giá: 13.500đ

http://sachxua.thuvienso.info